

1919.

No. 15. 45

GENERAL LIBRARY
FEB 20 1920
UNIV. MICH.
ANNALEN
DER
PHYSIK.

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH

F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. U. E. WIEDEMANN, P. DRUDE.

VIERTE FOLGE.

Band 59. Heft 7.

DER GANZEN REIHE 364. BANDES 7. HEFT.

KURATORIUM:

M. PLANCK, G. QUINCKE
W. C. RÖNTGEN, W. VOIGT, E. WARBURG.

UNTER MITWIRKUNG

DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK.



LEIPZIG.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIIUS BARTH.

DÖRRIENSTRASSE 16.

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen, von den Postämtern und von der Verlagsbuchhandlung angenommen. Preis für den in 24 Heften (= 3 Bänden) ausgegebenen Jahrgang 66 M.

Ausgegeben am 4. September 1919.

Inhalt.

	Seite
1. R. Seeliger und E. Pommerrenig. Über die Lichtemission im Kathodendunkelraum und im Glimmlichtsaum	589
2. R. Seeliger. Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie	613
3. Karl F. Herzfeld. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen	635
4. E. Gumlich. Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt	668

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr **Geh. Hofrat Prof. W. Wien** übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **Würzburg, Pleicherring 8.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.





ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 59.

1. *Über die Lichtemission im Kathodendunkelraum und im Glimmlichtsaum;* *von R. Seeliger und E. Pommerrenig.*

§ 1. *Problemstellung.* Die eingehende spektralanalytische Untersuchung der einzelnen Teile der Glimmentladung ist in letzter Zeit von verschiedenen Seiten in Angriff genommen worden und hat auch bereits zu Ergebnissen geführt, die nicht nur in wesentlichen Punkten zur Klärung der verwickelten Verhältnisse im Glimmlichtstrom selbst beigetragen haben, sondern die auch für die allgemeineren Probleme der Lichtemission und Emissionsanregung der Atome und Moleküle von Wichtigkeit sind. Namentlich diese letzteren stehen ja heute im Mittelpunkt des Interesses und konnten gerade durch Beobachtungen am Glimmstrom ganz wesentlich gefördert werden.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Emissionsanregung von Gasen durch Kathodenstrahlen verschiedener Geschwindigkeit wird man nun generell erwarten können, daß alle die Teile der Glimmentladung zu den genannten Zwecken in erster Linie geeignet sind, in welchen die Ionisation und das elektrische Feld inhomogen und also die Geschwindigkeiten der Elektronen wenigstens in gewissem Umfange räumlich nebeneinander ausgebreitet sind. Demgemäß bieten neben der geschichteten positiven Säule, für welche die Verhältnisse heute im wesentlichen wohl richtig erkannt und auch bereits zu atomoptischen Zwecken mit Erfolg verwendet worden sind¹⁾ nun noch besonderes Interesse die der Kathode anliegenden Teile der Entladung, nämlich die erste Kathodenschicht, der Kathodendunkelraum und dessen Übergang in das negative Glimmlicht, der sog. Glimmlichtsaum. Obgleich der Kathodendunkelraum und namentlich der Glimm-

1) E. Gehrcke und R. Seeliger, Verh. D. Physik. Ges. 14. p. 1023. 1912. — J. Stark, Jahrb. Rad. u. Elektr. 14. p. 139. 1917 (bes. p. 207, 228). — O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. p. 363, 383. 1918.

lichtsaum zu den auffallendsten Teilen der Glimmentladung gehören und ihre Entstehung noch recht wenig geklärt ist, fehlten bis vor kurzem eingehendere spektraloptische Untersuchungen derselben gänzlich; es war lediglich bekannt¹⁾, daß der Dunkelraum keine dunkle, d. h. überhaupt kein Licht emittierende Partie im strengen Sinne des Wortes ist, sondern daß er sich von dem negativen Glimmlicht lediglich durch das Fehlen bzw. eine wesentlich geringere Intensität gewisser Teile des Spektrums auszeichnet. Die erste und soviel uns bekannt bisher einzige genauere Untersuchung hat Holm²⁾ ausgeführt und für Wasserstoff und Stickstoff gezeigt, welche Spektren dieser Gase im Dunkelraume gegenüber dem Glimmlicht fehlen oder wesentlich geschwächt sind; er findet in der Hauptsache, daß in Wasserstoff das Viellinienspektrum und das Starksche kontinuierliche Spektrum, in Stickstoff das positive Bandenspektrum beim Übergang vom Dunkelraum in das Glimmlicht eine bedeutende Intensitätssteigerung, die übrigen Spektren (Balmer-serie in H_2 und negative Banden in N_2) dagegen keine oder eine viel weniger ausgeprägte Intensitätssteigerung erfahren. Damit war das wesentliche Moment des Dunkelraumphänomens aufgezeigt, nämlich seine Beschränkung auf ganz bestimmte Teilspektren. Ergänzend wollen wir nebenbei dazu jedoch folgendes bemerken. Für den physiologischen Kontrast zwischen Dunkelraum und Glimmlicht sind offenbar verantwortlich zu machen die Intensitätsverhältnisse dieser beiden Entladungspartien, und es wird demgemäß der genannte Kontrast um so deutlicher auftreten, je wirksamer im physiologischen Sinne gerade diejenigen Teilspektren sind, welche objektiv eine beträchtliche Intensitätssteigerung zeigen. Nun ist frappierend und hat Veranlassung zu manchen verfehlten Erklärungsversuchen gegeben der in manchen Fällen (in den meisten Gasen bei kleiner Dunkelraumlänge, besonders auffallend in Sauerstoff) geradezu diskontinuierliche Übergang des Dunkelraumes in das Glimmlicht, der diskontinuierlich scharfe Glimmsaum. Demgegenüber scheint es nun angebracht, darauf hinzuweisen, daß für das Auftreten einer

1) Vgl. E. Gehreke, Handb. d. Rad. 3. p. 176.

2) R. Holm u. Th. Krüger, Physik. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

„physiologisch diskontinuierlichen“ Grenze zwischen zwei leuchtenden Gebieten durchaus nicht notwendig ist das Vorhandensein eines „objektiv diskontinuierlichen“ Anstiegs der emittierten Intensitäten. Vielfache Versuche haben gezeigt, daß eine kontinuierliche, durchaus stetige und bei günstigen Verhältnissen sogar recht allmähliche Intensitätsänderung eine physiologisch scharfe Grenze vortäuschen kann und daß maßgebend dafür nicht der erste, sondern der zweite Differentialquotient der Intensität (Helligkeit im photometrischen Sinne) ist.¹⁾

Es schien uns nun wünschenswert, die Sachlage nach zwei Seiten hin weiter zu untersuchen. Einmal mußten die Beobachtungen ausgedehnt werden auf eine größere Anzahl nicht nur von verschiedenen Gasen, sondern vor allem von verschiedenen Teilspektren im Sinne der Starkschen Anschauungen über die spektralen Träger, und ferner mußte der Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaum genauer verfolgt werden; insbesondere war es bezüglich des letzteren Punktes wieder von besonderem Interesse, vergleichbare Daten für die verschiedenen Teilspektren zu gewinnen und dafür allgemeine Gesetzmäßigkeiten aus dem Tatsachenmaterial herauszuschälen.

§ 2. *Beobachtungsmethoden.* Die anzuwendende Methode war nach bekannten und bei vielen ähnlichen Untersuchungen bewährten Mustern im allgemeinen von selbst gegeben. Der zu untersuchende Teil der Entladung, also in unserem Falle ein Teil des Dunkelraumes, der Glimmlichtsaum und ein Teil des Glimmlichtes, mußte abgebildet werden auf den Spalt des Spektrographen und durch geeignete Vorkehrungen lediglich dafür gesorgt werden, daß während der Exposition alle Verhältnisse möglichst konstant blieben; man erhielt dann auf der Platte ein getreues Abbild der spektralen Emission der einzelnen abgebildeten Entladungspartien. Im einzelnen ist zu diesem allgemeinen Programme folgendes zu bemerken. Verwendet wurde eine Röhre von der in Fig. 1 skizzierten Form mit einer glimmerunterlegten, lumenfüllenden Scheibenkathode aus Aluminium und einem seitlichen Ansatzstutzen, der von einer planen Quarzplatte *F* verschlossen war; um verschiedene Dunkelraumlängen untersuchen zu können, war

1) Literatur bei H. v. Seeliger, Astr. Nachr. 1914, Nr. 4704.

die Kathode in der üblichen Weise durch Schraube und Schliff verschiebbar montiert; der Durchmesser der Röhre war, um Störungen durch die stets etwas deformierten Randpartien prozentual möglichst herabzudrücken, zu 5 cm gewählt. Konstanz der Entladebedingungen wurde unschwer und in vor-

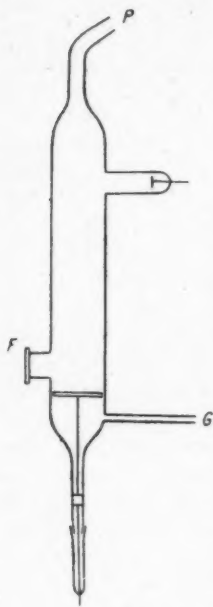


Fig. 1.

züglichlicher Weise erreicht durch Arbeiten nach der Wienschen Strömungsmethode; das Gas strömte bei *G* zu und wurde bei *P* dauernd abgepumpt. Nur bei Helium und Argon — für welches ein kürzeres Rohr mit fester Kathode benutzt wurde — mußten wir der Gasersparnis wegen auf das Durchströmen verzichten und hielten die Dunkelraumlänge konstant durch zeitweiliges Zufügen kleiner Mengen neuen Gases bei entsprechender Unterteilung der Expositionszeit. Einige orientierende Versuche in Quecksilberdampf in einer Röhre aus geschmolzenem Quarz mit Hg-Elektroden, welche durch einen umgewickelten Draht elektrisch geheizt wurde, führten noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen und sollen mit einer verbesserten Anordnung wiederholt werden. Teils störte die Verzerrung der Abbildung durch die Rohrwand, teils — und dies wohl in erster Linie — die ungleichförmige Dampfdichte über der flüssigen Kathodenoberfläche und die Krümmung des Glimmlichtsaumes infolge Meniscusbildung. Durch das Fenster *F* wurde abgebildet auf den Spalt des Spektrographen und zwar teils mit Hilfe eines Quarz-Flußspatachromaten, teils mit Hilfe eines Tessars. Von Spektrographen standen uns zur Verfügung ein vorzüglicher lichtstarker Zweiprismen glasspektrograph und ein Quarzspektrograph, die beide schon anderweitig beschrieben sind.¹⁾ Als Stromquelle diente eine

1) J. Stark, *Ann. d. Phys.* 40. p. 508. 1913. — O. Hardtke, *Ann. d. Phys.* 56. p. 368. 1918.

Hochspannungsdynamo, die in Serie mit einem Amylalkoholwiderstand die Röhre direkt speiste. Auf direkte manometrische Messung des Druckes haben wir — da bei der Durchströmungsmethode mit einer solchen bekanntlich an sich erhebliche Fehler verknüpft sind — verzichtet. Als Maß des Druckes und als sehr exaktes Kriterium seiner Konstanz diente die Länge des Dunkelraumes, die an einem außen an das Rohr gelegten Maßstabe abgelesen werden konnte. Die Angaben der Dunkelraumlänge sind so bei Dunkelräumen unterhalb 1 cm, wie wir sie später stets benutzten, auf einige Zehntel (ca. 0,5) Millimeter genau zu erhalten. Wir untersuchten die Gase Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Argon und Helium. Wasserstoff wurde teils durch ein Palladiumröhrchen, das in einer Wasserstofflampe glühte, dem Entladungsrohre dauernd und in leicht regulierbarer Menge zugeführt, teils in Form von getrocknetem Bombenwasserstoff ebenso wie Stickstoff verwendet; Stickstoff, hergestellt aus Bombenstickstoff über glühendem Kupfer, strömte aus einem Vorratsgefäße durch eine Kapillare zu; Sauerstoff wurde nach dem Vorgang von Stark¹⁾ in bequemer Weise entwickelt aus Kaliumpermanganat im elektrischen Ofen, und zwar jeweils in dem Maße, daß bei konstanter Dunkelraumlänge ein kontinuierlicher Gasstrom durch die Röhre zur Pumpe floß; Helium und Argon konnten wir direkt aus einem Vorrat des hiesigen Instituts entnehmen; Quecksilber wurde auf allen Aufnahmen miterhalten dadurch, daß wir absichtlich ohne Kühlung arbeiteten. Generell wollen wir besonders bemerken, daß die Untersuchung möglichst reiner Gase (abgesehen natürlich von organischen Verunreinigungen durch Fettdämpfe usw., die sorgfältig vermieden wurden) nicht im Plane der Untersuchung lag, im Gegenteil nicht einmal erwünscht war, da die gleichzeitige Untersuchung mehrerer Gase besonders interessante Resultate versprach; für die Menge der Beimischungen war naturgemäß maßgebend die Forderung, geeignete Vertreter der einzelnen Spektren zugleich im Gebiete der normalen Schwärzung zu erhalten. Zum Schluß ist noch ein Wort zu sagen über die Verwertung der photographischen Spektrogramme. Die zu untersuchenden

1) J. Stark, Ann. Phys. 43. p. 323. 1914.

Linien oder Banden wurden in der Längsrichtung mit einem Mikrophotometer durchphotometriert; um dies zu ermöglichen, durfte die Spaltbreite nicht zu klein gewählt werden. Die Expositionszeiten wurden stets so gewählt, daß alle Bilder im Bereiche der normalen Schwärzung lagen; dort ist bekanntlich die Differenz zweier Schwärzungen proportional dem Logarithmus des Verhältnisses der zugehörnden Intensitäten, so daß der Verlauf der Schwärzung ein richtiges Bild vom Verlaufe der Intensitäten zu gewinnen erlaubt. Über die Auswahl der im folgenden behandelten Linien und Banden wollen wir generell folgendes voranschicken. Den leitenden Gesichtspunkt boten uns die Untersuchungen von Stark über die Träger der einzelnen Spektren, nach deren Ergebnissen es uns darauf ankam, für möglichst viele verschiedene Trägerarten jeweils mindestens einen Repräsentanten auf die Platte, und zwar zum Zwecke der unmittelbaren Vergleichung möglichst auf dieselbe Platte, zu bekommen. Eine Grenze ist diesem Bestreben von selbst dadurch gesetzt, daß einerseits die Spaltbreite — wie bereits bemerkt — nicht zu eng gewählt werden darf, andererseits natürlich eine durchaus saubere Trennung der einzelnen Linien und Banden gewährleistet sein muß. Wesentlich erleichtert wurde die Lösung dieser Aufgabe durch die Möglichkeit, im Glas- bzw. Quarzspektrograph zwei verschiedene Dispersionen benutzen zu können; trotzdem war einige Vollständigkeit manchmal nur zu erreichen durch Kombination der verschiedenen Photogramme und vor allem durch eine sinngemäße Auswahl bestimmter Linien und Banden. Die Expositionszeiten (benutzt wurden Platten Agfa Extra rapid und Hauff Extra rapid) variierten von Fall zu Fall zwischen ca. 10 Sek. und $1\frac{1}{2}$ Stunden.

§ 3. *Das Beobachtungsmaterial.* Wir geben zunächst eine Zusammenstellung und kurze Beschreibung des gesamten Beobachtungsmaterials. Da uns — wie bereits betont — in erster Linie der Vergleich der Spektren verschiedener Gase und verschiedener Träger interessierte, ist es nicht opportun, das Material für die einzelnen Gase zu trennen. Wir ordnen im folgenden deshalb zwar nach den einzelnen Gasen, geben aber für jedes in der Beschreibung und graphischen Darstellung zugleich die Verhältnisse für die ev. Beimengungen wieder. Die graphischen Darstellungen sind alle in der Weise angelegt, daß

sie die absolute Schwärzung angeben direkt als Funktion der Länge in der Entladung (in Millimetern). Dieser Zusammenhang wurde aus der photometrischen Bearbeitung der Photogramme erhalten durch eine doppelte Reduktion. Einmal wurde aus der bekannten Vergrößerung oder Verkleinerung der Abbildung der Reduktionsfaktor zwischen Längen auf der Platte und Längen in der Entladung entnommen; dann aber war es noch notwendig, eine Reduktion der Aufnahmen in sich vorzunehmen, da derselben Strecke auf dem Spalt nicht genau dieselben Strecken auf der Platte in verschiedenen Wellenlängenbereichen entsprechen. Diese letztere Reduktion konnte leicht entnommen werden aus den Bildspuren einiger Staubeilchen, die sich gelegentlich im Spalt befanden. In den Figuren liegt die Kathode stets rechts, das Glimmlicht links. Die einzelnen Kurven sind zur Erhöhung der Übersichtlichkeit mitunter parallel zu sich vertikal verschoben; die Verschiebung ist in absoluter Schwärzung rechts klein beige beschrieben. Am oberen Rand der Figuren haben wir ferner ungefähr die Stellen gekennzeichnet, an denen die Intensitäten der einzelnen Teilspektren — wie dies unten im Text noch ausgeführt wird — ihren Höchstwert erreichen, um so die „Reihenfolge der Intensitätsanstiege“ besser hervortreten zu lassen, die, wie wir sehen werden, eine maßgebende Rolle spielt. Wir haben uns dabei bemüht, uns möglichst objektiv an die Tatsachen zu halten und aus den Kurven nicht mehr herauszulesen als unzweideutig Feststellbares, eine Bemerkung, die für den mit derartigen spektralphotometrischen Untersuchungen Vertrauten vielleicht nicht ganz unnötig ist. Die reproduzierten Figuren geben natürlich nur eine Auswahl aus dem vollständigen Material.

a) Stickstoff. Untersucht wurden positive und negative Banden; außerdem traten Hg-Linien auf (Fig. 2). Alle Banden zeigen einen Intensitätsanstieg beim Übergang in das Glimmlicht, unterscheiden sich aber wesentlich voneinander durch die beiden folgenden Punkte. Der Anstieg ist für die positiven Banden sehr viel ausgeprägter als für die negativen und erfolgt für die positiven „später“, d. h. erst in größerer Entfernung von der Kathode; genauer gesagt wird die für das negative Glimmlicht charakteristische Intensität bei den positiven Banden jedenfalls erst später erreicht. Besonders deutlich kommt dies zum Ausdruck namentlich bei längeren

Dunkelräumen, in denen alles räumlich weiter auseinandergelegt ist. Im übrigen zeigen Aufnahmen bei verschiedenen Drucken (Dunkelraumlängen) so wenig charakteristische und vor allem weiter verwertbare Unterschiede, daß die Mitteilung des gesamten Materials überflüssig ist. Außer den Bandenspektren des Stickstoffs — die Linienspektren kamen teils

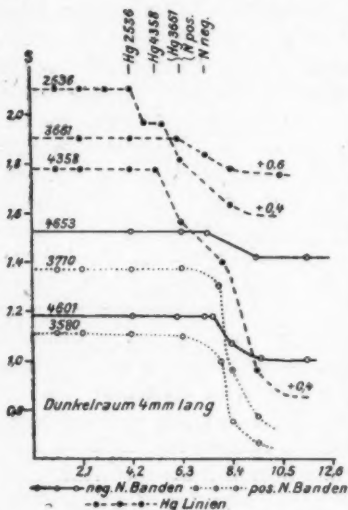


Fig. 2.

der Kathode als der von 3661. Weiter aber steht außer Zweifel, daß der Anstieg von 4358 auch später erfolgt als der der positiven Stickstoffbanden. Für 2536 erfordern die Verhältnisse, wie Stark gezeigt hat¹⁾, in der Deutung einige Vorsicht, da dicht bei 2536 die Bande Hg 2540 und die Linie Hg 2535 liegen, die sich auch sonst ganz verschieden verhalten. Wir werden darauf — wie bemerkt — bei der Untersuchung der Entladung in Quecksilberdampf noch zurückkommen; auf den besten unserer Photogramme scheint die Intensität von 2535 gegen die von 2536 so weit zurückzutreten, daß wir den in der Figur eingezeichneten Verlauf im wesentlichen der Linie 2536 zuschreiben dürfen,

nicht mit genügender Intensität heraus, teils waren Überlagerungen der photometrischen Bearbeitung hinderlich — zeigen die Photogramme Linien des Quecksilbers. Von diesen haben wir aus den bereits angegebenen Gründen die Linien 4358 und 2536 als Vertreter der niederwertigen und die Linie 3661 als Vertreter der hochwertigen Linien ausgewählt. Ganz klar liegen die Verhältnisse bei 4358 und 3661. Die erstere zeigt einen wesentlich intensiveren Intensitätsanstieg als die letztere und zugleich liegt bei ihr der Anstieg deutlich in größerer Entfernung von

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 567. 1913.

zumal da dies in Übereinstimmung mit der weiter unten abgeleiteten Gesetzmäßigkeit für das Verhalten der verschiedenen Linien im Glimmsaum zusammenstimmt. Der Anstieg von 2536 erfolgt dann, wie die Figur zeigt, deutlich noch später als der von 4358, so daß wir die Reihenfolge der Anstiege haben: negative Stickstoffbanden (N 4658, N 4601) — hochwertige Hg-Linien (Hg 3661) und positive Stickstoffbanden (N 3710, N 3580) — Hg 4358 — Hg 2536.

b) Wasserstoff. Wasserstoff besitzt neben anderen bekanntlich die drei typischen Spektren: die Balmerserie, das Viellinienspektrum und das von Stark entdeckte kontinuierliche Spektrum. Um die drei auseinanderhalten und tunlichst getrennt untersuchen zu können, mußten die Aufnahmen bezüglich der Dispersion und Expositionsdauer in sinngemäßer Weise geteilt werden. Das kontinuierliche Spektrum konnte ohne Schwierigkeiten überall untersucht werden, wo eine Überlagerung durch andere Linien nicht eintrat; es störte aber seinerseits die photometrische Untersuchung der übrigen Linienspektren. Um diese rein zu erhalten, wurde durch große Dispersion im Glasspektrograph die Intensität des kontinuierlichen Spektrums auseinandergezogen bis auf unmerkliche Beträge. Generell zeigte sich zunächst, daß die Viellinien und das kontinuierliche Spektrum einen erheblichen Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaume erfahren. Die Balmerlinien dagegen scheinen mit nahezu konstanter Intensität durch den Glimmlichtsaum zu gehen und sogar im Dunkelraume einen beträchtlichen Anstieg (gegen die Kathode hin) zu zeigen, (vgl. etwa Fig. 4). Da dieser Anstieg vermutlich durch die in Wasserstoff sehr ausgedehnte erste Kathodenschicht veranlaßt war und sich über den reinen Verlauf in Glimmlicht und Dunkelraum superponierte, wurden die Balmerlinien noch besonders untersucht bei vergrößernder Abbildung speziell der nächsten Umgebung des Glimmlichtsaumes; dabei ergab sich in der Tat ein deutlicher, wenn auch schwacher Abfall der Intensität beim Eintritt in den Dunkelraum (vgl. Fig. 8), der jedoch bald überlagert wird von einem Anstieg gegen die Kathode hin. Jedenfalls also zeigen auch hier alle Spektren eine Intensitätssteigerung vom Dunkelraume nach dem Glimmlichte hin, die nun im einzelnen beschrieben werden soll. Methodisch am einfachsten liegen nach dem oben Ge-

sagten die Verhältnisse für die Untersuchung des kontinuierlichen Spektrums, für welches wir in Fig. 3 den typischen Verlauf geben, und zwar für vier verschiedene Stellen $\lambda = 3560, 3190, 2770, 2480$. Auffallend daran ist sofort zweierlei, nämlich der vollständig gleiche Verlauf der Intensitäten für alle vier Wellenlängen und der *beiderseitige* Anstieg zu einem aus-

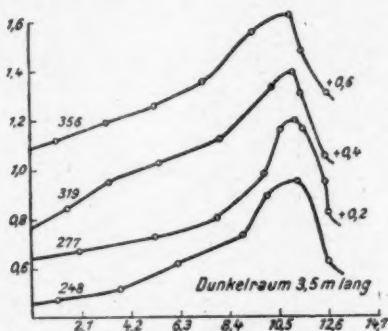


Fig. 3.

geprägtem Maximum. Die Intensität steigt also hier nicht — man vergleiche die Verhältnisse in Stickstoff Fig. 1 — im Glimmsaum an zu einem dann jedenfalls auf längerer Strecke praktisch konstanten Werte, sondern sie hat im Glimmsaum einen ausgeprägten Höchstwert; dieser zeigt sich nebenbei bemerkt auch physiologisch in einem wulstartigen Helligkeitsmaximum am Anfang des Glimmlichtes.

Einen deutlichen Anstieg zeigen nun ebenso wie das kontinuierliche Spektrum, jedoch ohne dies ausgeprägte Maximum, die Linien des Viellinienspektrums. In Fig. 4 ist ein Beispiel dafür an der Linie 4568 gegeben, weitere Beispiele zeigt Fig. 5. Die Balmerlinien gehen — wie bereits bemerkt — mit fast konstanter Intensität durch den Glimmsaum; erst bei Anwendung stärkerer Vergrößerung der Abbildung (vgl. Fig. 8) zeigt sich für dieselben ein wenig ausgeprägter Abfall gegen den Dunkelraum hin. Vervollständigt werden diese Beobachtungen endlich noch durch eine genauere Untersuchung der Viellinien; da Stark¹⁾ gefunden hatte, daß sich

1) J. Stark, Elektr. Spektralanalyse chemischer Atome, p. 77.

unter denselben zwei offenbar typische Gruppen unterscheiden lassen, nämlich eine Gruppe von Linien ohne merklichen Starkeffekt (unempfindliche Linien) und eine solche von Linien mit Starkeffekt (empfindliche Linien), schien es uns wünschenswert, das Verhalten dieser beiden Gruppen im Glimmlichtsaum näher zu untersuchen. Das Resultat (Fig. 5) — als

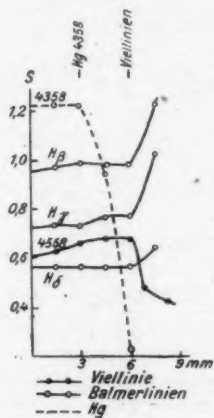


Fig. 4.

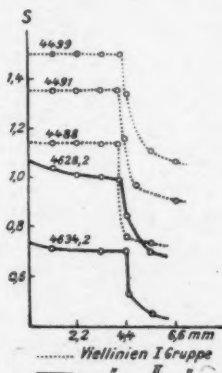


Fig. 5.

Repräsentanten der empfindlichen Linien dienen 4499, 4491, 4488, als Repräsentanten der unempfindlichen Linien 4628, 4634 — war ein negatives, greifbare Unterschiede ergaben sich nicht.

Die bisher beschriebenen Beobachtungen wurden für das kontinuierliche Spektrum mit dem Quarzspektrographen, für die übrigen Linien mit dem Zweiprismen-Glasspektrographen gemacht, um die störende Überlagerung des kontinuierlichen Spektrums hier auszuschalten. So war es möglich, Viellinien- und kontinuierliches Spektrum zu trennen und einen sauberen Vergleich der Hg-Linie 4358 (und analog für Hg 4047) mit den Viellinien durchzuführen. Das Resultat ist im Anschluß an Fig. 4 dahin zu fassen, daß der Anstieg für die niederwertigen Quecksilberlinien jedenfalls später erfolgt, als für die Viellinien. Andererseits schien nun ein Vergleich der Quecksilberlinien mit dem kontinuierlichen Spektrum wünschens-

wert. Da es dabei nur auf die Reihenfolge der Intensitätsanstiege ankommen sollte, wurde deren Verlauf photometriert für eine Hg-Linie und für das kontinuierliche Spektrum beiderseits in unmittelbarer Nähe dieser Linie. Man erhält so also die Schwärzung für Hg und kontinuierliches Spektrum und für kontinuierliches Spektrum allein und kann, auch ohne mit Hilfe von Schwärzungsgesetzen auf die Intensitäten selbst zurückgehen zu müssen, über deren Verlauf qualitative Schlüsse ziehen. Das Resultat ist als Beispiel für Hg 4358 in Fig. 6

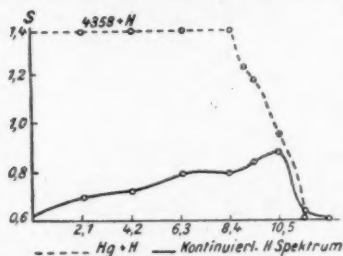


Fig. 6.

gezeichnet (übereinstimmend mit einem analogen für Hg 4047 und 2536) und dahin zu fassen, daß der Anstieg der genannten drei Quecksilberlinien jedenfalls später erfolgt als der des kontinuierlichen Spektrums. In gleicher Weise ließ sich nun ein Vergleich auch der Viellinien mit dem kontinuierlichen Spektrum nicht durchführen, da einerseits das kontinuierliche Spektrum zur Untersuchung relativ kleine Dispersion, das Viellinienspektrum relativ große Dispersion verlangt; jedenfalls wollen wir wegen der Unsicherheit der Identifizierung nicht mit derselben Sicherheit behaupten, daß nun ihrerseits die Viellinien früher ansteigen als das kontinuierliche Spektrum, sondern dieses Resultat nur als wahrscheinlich verzeichnen. Dagegen können wir vorgreifend gleich hier unsere Aufnahmen an Helium (vgl. Fig. 8) zuhulfe nehmen und aus diesen nun einen Vergleich zwischen Balmerlinien und Viellinien ziehen. Es ergibt sich, daß die Viellinien wiederum später ansteigen als die Balmerlinien, „Anstieg“ und „später“ wie bisher in dem bereits beschriebenen Sinne verstanden. Damit sind aber alle möglichen Kombinationen zwischen den drei H-Spektren untereinander und zwischen diesen und den niederwertigen Hg-Linien erledigt.

Zusammenfassend läßt sich also behaupten, daß in Wasserstoff die Balmerlinien einen nur sehr geringen, die Viellinien und das kontinuierliche Spektrum dagegen einen sehr ausgeprägten Intensitätsanstieg zeigen, das letztere mit steilem

Maximum im Glimmlichtsaum. Bezüglich der Reihenfolge der Anstiege hatten wir untersucht die Kombinationen Hg-Viellinien, Hg-kontinuierliches Spektrum, Viellinien-kontinuierliches Spektrum, Viellinien-Balmerlinien und können also, wenn wir alle dabei erhaltenen Teilergebnisse zusammenfassen, für die Anstiege die folgende vollständige Reihenfolge (von der Kathode aus gerechnet) aufstellen: Balmerlinien—Viellinien—kontinuierliches Spektrum—niederwertige Quecksilberlinien. Diese Reihenfolge wird unten noch zu ergänzen sein im Anschluß an die Beobachtungen in Helium.

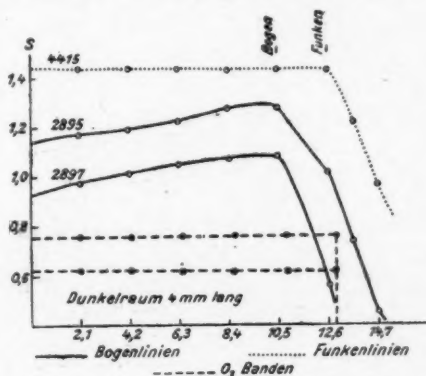


Fig. 7.

c) Sauerstoff. Sauerstoff zeigte an sich recht interessante Verhältnisse und ist auch im subjektiven Anblick auffallend durch die hervorragende Schärfe des Glimmlichtsaumes. Da uns seinerzeit nur der Quarzspektrograph zur Verfügung stand, mußten wir uns mit einer weniger eingehenden Analyse begnügen, die jedoch immerhin für die spätere theoretische Verwertung recht nützliches Material ergab. Besonders auffallend ist zunächst auf den Photogrammen (Fig. 7) der abrupte Anstieg der Ozonbanden und deren vollständiges Fehlen im Dunkelraum. Die Schwärzung fiel im Glimmlichtsaum von dem bemerkenswert konstanten Wert für das Glimmlicht ohne bemerkbare Krümmung ab auf den Wert Null; natürlich ist es wahrscheinlicher und wohl mit Sicherheit zu erwarten, daß im Dunkelraum die O_3 -Banden schwach bemerkbar werden,

von PHe 1 NS 4922 und 4388; von PHe 2 NS waren keine Linien mit Sicherheit festzustellen. Generell zeigen (Fig. 8) alle Linien einen starken Anstieg der Intensität im Glimmlichtsraum, zum Teil mit ausgeprägtem Maximum, wie wir das beim kontinuierlichen Spektrum des Wasserstoffs kennen gelernt haben; charakteristische Unterschiede bezüglich der Stärke des Anstiegs scheinen nicht vorhanden zu sein. Dagegen läßt sich bezüglich der Reihenfolge der Anstiege aus unseren Aufnahmen entnehmen, daß der Anstieg sämtlicher untersuchter He-Linien deutlich später erfolgt als der der PHe-Linien.

Von Beimengungen waren — wie bereits bemerkt — vorhanden Wasserstoff, Quecksilber und Stickstoff. Bemerkenswert ist der auffallend starke Anstieg der Quecksilberlinie 4358 und insbesondere der Anstieg der negativen (!) Stickstoffbande 4653, der ungefähr ebenso stark ist wie der der Heliumlinien. Besonders interessant ist wiederum die Reihenfolge der Anstiege. Ohne weiteres erkennt man außer der bereits betonten Reihenfolge PHe und He, daß die Balmerlinien zwischen diesen beiden einzuordnen sind und die Viellinien und Quecksilber erst wesentlich später ansteigen, und zwar in der uns schon bekannten Reihenfolge. Die negative Stickstoffbande liegt deutlich vor den Viellinien und ungefähr an derselben Stelle wie He. Zusammengefaßt ergibt sich also die Reihenfolge, wiederum von der Kathode aus angeordnet: Seriensystem des PHe—Balmerlinien—Seriensystem des He und negative Stickstoffbanden—Viellinien—niederwertige Hg-Linien.

e) Argon. In Argon interessierte in erster Linie, das Verhalten der dem sog. roten Spektrum zugehörenden Linien zu vergleichen mit den dem sog. „blauen“ Spektrum zugehörenden; die Resultate entsprachen aber, wie vorweg genommen sei, nicht ganz den Erwartungen. Schuld daran mag zum Teil tragen, daß in Argon die Entladung mit besonders heftiger Zerstäubung der Kathode und starker Erwärmung der Röhren verbunden war und die Verhältnisse — auf die Anwendung der Durchströmungsmethode oder eines der Röhre parallel geschalteten großen Volumens mußten wir der Gasersparnis halber verzichten — selbst während der kurzen Expositionszeiten von etwa 1 Min. nur unvollkommen konstant gehalten werden konnten. Wir glauben aber als

feststehendes Ergebnis immerhin verzeichnen zu können (Fig. 9) daß die „blauen“ Linien, die Stark¹⁾ dem dreiwertigen Atomion (als Beispiel 4104, 4222) zuschreibt, früher ansteigen als die übrigen, nämlich die zweiwertigen blauen und die roten.

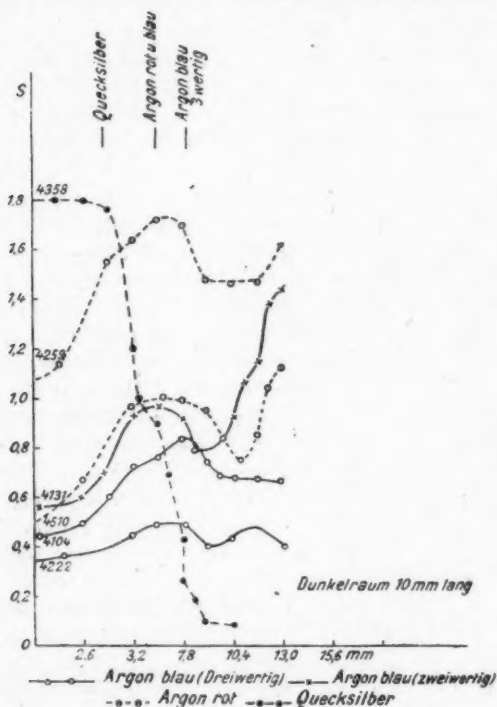


Fig. 9.

Dagegen war mit einiger Sicherheit ein Unterschied im Verhalten der zweiwertigen blauen und der „einwertigen“ roten Linien nicht festzustellen. Sichergestellt ist dagegen wiederum auch hier, daß Hg 4358 erheblich später (und intensiver) ansteigt als sämtliche Argonlinien.

Zum Schluß wollen wir noch eine allgemeine Angabe mehr quantitativer Natur machen, welche für eine genauere Theorie

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 42, p. 241. 1913.

des Dunkelraumes von Nutzen sein kann, nämlich eine Angabe über den absoluten Anstieg der Intensitäten im Glimmlichtsaum. Aus den Schwärzungen kann man den Anstieg der Intensitäten im Gebiete der normalen Schwärzung sehr einfach finden aus dem logarithmischen Schwärzungsgesetze, wenn man den Intensitätsexponenten desselben kennt. Zur Angabe der Größenordnung, die vorerst allein von Interesse sein dürfte, können wir diesen für die benutzten Platten zu etwa 0,7 annehmen und erhalten dann Änderungen der Intensität vom Dunkelraum zum Glimmlicht von der Größenordnung 1:3, wenn wir nach unseren Photogrammen Differenzen der Schwärzung von der (mittleren) Größe 0,7—0,8 ansetzen, wie sie häufig auftreten. Die Strecken in der Entladung, auf welchen die emittierte (d. h. die von einem elementaren Querschnitte emittierte) Intensität die genannte Vergrößerung zeigt, sind natürlich *cet. par.* abhängig vom Druck. Man bekommt aber ein einigermaßen allgemeines Maß für den „Intensitätsgradienten“, wenn man die genannten Strecken jeweils in mittleren Weglängen der Elektronen mißt. Wie sich leicht ausrechnen läßt aus anderweitig bekannten Daten über den Zusammenhang von Dunkelraumlänge und Druck, umfaßt der Dunkelraum stets ca. 4—5 mittlere Elektronenweglängen. Unter Zugrundelegung dieser Zahl würde aus unseren Photogrammen folgen, daß im Glimmlichtsaum die Intensität auf Strecken von der Größenordnung einer mittleren Elektronenweglänge etwa auf den dreifachen Wert ansteigt. Natürlich treten in besonders markanten Beispielen noch wesentlich höhere und in anderen wesentlich geringere Gradienten auf; immerhin wird aber der oben angegebene Wert der Größenordnung nach der Theorie einen schätzbaren Inhalt liefern können.

§ 4. *Diskussion des Beobachtungsmaterials.* Es handelt sich nun darum, die im vorhergehenden Abschnitte zusammengestellten Einzeltatsachen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte zusammenzufassen und so der theoretischen Deutung einen brauchbaren Anhaltspunkt zu schaffen. Um sich nun nicht von vornherein in bloßen Spekulationen zu verlieren, ist es dabei natürlich wünschenswert, an anderweitige Erfahrungstatsachen anknüpfen zu können, und als solche bieten sich nach unserer heutigen Kenntnis bis jetzt nur die Erfah-

rungen über die Anregung der einzelnen Linien und Banden durch Kathodenstrahlen. Daß diese enge zusammenhängen mit dem in den letzten Jahren systematisch von Stark herausgearbeiteten Begriff des Trägers bzw. mit dessen Eigenschaften und erst in ihm ihre eigentliche physikalische Deutung finden, ebenso wie eine ausführlichere Darstellung und Begründung des folgenden, wird der eine von uns a. a. O.¹⁾ geben. Wir wollen uns hier demgemäß auf die Erwähnung des Notwendigsten beschränken. Eine der fundamentalen Größen, welche charakteristisch ist für die Anregung der Emission einer Linie oder Bande, ist das „Anregungspotential“, d. h. (in einer hier genügenden Feinheit der Definition) die Mindestenergie der Elektronen, welche bei Durchquerung des neutralen Gases die betreffende Frequenz zur Emission bringen können. Soweit solche Anregungspotentiale nicht bereits durch direkte Messungen der absoluten Größe oder qualitativ der Reihenfolge nach bekannt sind, wird man mit Sicherheit annehmen können, daß für dasselbe Gas die Anregungspotentiale um so höher sind, je höherwertiger der Träger der emittierten Frequenz ist. Eine erste naheliegende Vermutung ist nun, ob zwischen dem Verhalten der verschiedenen hier von uns untersuchten Frequenzen und deren Anregungspotentialen ein gesetzmäßiger Zusammenhang besteht. Diese Vermutung wird nun in der Tat bestätigt durch das Ergebnis der Diskussion unseres Beobachtungsmaterials, daß der Anstieg um so früher erfolgt, je größer das Anregungspotential ist. Dazu sei nochmals wiederholt, daß wir unter der Reihenfolge der Anstiege kurz stets die Reihenfolge der Entfernungen von der Kathode verstanden haben, in denen die Intensität ihr Maximum oder den dann auf eine längere Strecke konstant bleibenden Wert erreicht.

Die folgende Tabelle gibt Aufschluß darüber, inwieweit wir eine Bestätigung dieses Gesetzes aus den Beobachtungen entnehmen konnten. Die erste Spalte enthält die bis jetzt direkt beobachteten Anregungspotentiale, die folgenden Spalten die von uns festgestellten Reihenfolgen der Anstiege. Die Reihenfolge, auf die allein es hier ankommt, scheint uns im wesentlichen in der hier angegebenen Form festzustehen,

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 59. p. 613. 1919.

mit Ausnahme vielleicht der drei Terme He, PHe und H-Balmerlinien.

	Volt			
Hg 2536	5	4		
Hg 4358	8	3	4	5
N positive Banden im Rot und Gelb	13			
H kontinuierliches Spektrum . . .	13—14		3	
H Viellinien	< 18		2	4
N positive Banden im Blau	18	2		
N negative Banden	25	1		3
He-Serien	> 25 }			3
PHe-Serien	> 25 }			1
H-Balmerlinien	27—30		1	2

Dazu kommt nun noch die für die Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs gefundene Reihenfolge; da man ohne Zweifel das Anregungspotential der Funkenlinien höher anzusetzen hat als das der Bogenlinien, ist auch hier das Gesetz bestätigt. Ebenso wird man eine Bestätigung in der Reihenfolge der dreiwertigen und der übrigen Argonlinien und in der Reihenfolge von Hg 4358 und Argon, sowie in der Reihenfolge der niederwertigen und hochwertigen Quecksilberlinien sehen.

Demgegenüber bestehen nun aber Diskrepanzen in einigen Fällen, die bemerkenswert sind und jedenfalls zeigen, daß noch andere Faktoren als das Anregungspotential von Bedeutung sind. Dem Fehlen eines Unterschiedes im Verhalten der (zweiwertigen) blauen und der roten Argonlinien möchten wir aus den früher genannten Gründen keine große Bedeutung beimessen, zumal da außerdem über die diesbezüglichen Anregungspotentiale noch gar nichts bekannt ist; ebenso ist das allerdings überraschende Verhalten der Ozonbanden vorerst zu irgendwelchen Schlüssen noch nicht geeignet. Dagegen scheint uns von prinzipieller Bedeutung zu sein das Verhalten der Heliumlinien. Die Reihenfolge der Anregungspotentiale von PHe und von Wasserstoff mag noch so weit unsicher sein, daß die von uns beobachtete, aus dem hier formulierten Gesetze herausfallende Reihenfolge der Anstiege von PHe und H-Balmerlinien damit zu erklären ist. Bestehen bleibt aber auf jeden Fall einerseits der deutliche Unterschied im Verhalten der He- und PHe-Serien in unseren Beobachtungen und andererseits das Fehlen merklicher Unterschiede in den

Anregungspotentialen der He- und PHe-Linien, das experimentell direkt festgestellt ist.¹⁾ Man kann natürlich verschiedene, und zwar an sich recht plausible Hypothesen ersinnen, um hier einen Ausweg zu finden; sie werden offenbar alle darauf hinauskommen müssen, noch andere Unterschiede als im Anregungspotential bezüglich des Verhaltens der zu vergleichenden Linien ausfindig zu machen. So ist es besonders interessant, daß seinerzeit Stark²⁾ auf Grund des Kanalstrahlen-Dopplereffektes zu der Annahme gekommen ist, die Linien des He dem einwertigen, die des PHe dem zweiwertigen Atomion zuzuschreiben (und daß er erst später auf Grund weiterer Tatsachen beide Linienarten demselben Träger zuschreibt) und daß diese Stark'sche Annahme sich unmittelbar unserem Gesetze einordnen würde, da das Anregungspotential zweiwertiger Träger ohne Zweifel höher als das einwertiger Linien anzusehen ist. Eine andere Verschiedenheit im Verhalten der He- und PHe-Linien, die hier herangezogen werden konnte, ist die Empfindlichkeit gegen die Aufspaltung im elektrischen Effekt³⁾; eine hier anknüpfende Vermutung hatte uns veranlaßt, die beiden Gruppen des H-Viellinienspektrums (p. 599), für welche die Verhältnisse analog liegen, eingehender zu untersuchen und wie beschrieben zu einem negativen Resultate geführt.

Da also einerseits die Tatsachen in unzweideutiger Weise einen Zusammenhang zwischen der Reihenfolge der Anstiege und der Reihenfolge der Anregungspotentiale erkennen lassen, andererseits gerade in dem einen Falle, in welchem noch anderweitige Verschiedenheiten im Verhalten einzelner Linien bis jetzt bekannt sind, die von uns formulierte Gesetzmäßigkeit nicht mehr gilt, liegt der Schluß nahe, daß diese zwar einen richtigen Kern enthält, aber nicht vollständig alle eingehenden Faktoren berücksichtigt.

§ 5. *Theoretische Schlußbemerkungen.* Es ist nun in der Tat möglich, diese Unvollständigkeit wenigstens prinzipiell aufzufinden, wenn man sich die Verhältnisse im Glimmlichtsaume etwas genauer vorzustellen versucht und die Verhält-

1) H. Rau, Würzb. Physik.-Med. Gesellschaft 1914.

2) J. Stark, Ann. Phys. 40. p. 499. 1913.

3) J. Stark, Spektralanalysen chem. Atome, p. 72.

nisse bei der Anregung durch Elektronen eingehender diskutiert. Wir wollen uns auch hier auf das Notwendigste beschränken und verweisen auf die oben genannte eingehendere Untersuchung.

Zunächst ist klar, daß in einem Gemische verschieden schneller Elektronen für die in einer Frequenz emittierte Intensität maßgebend ist nicht nur das Anregungspotential dieser Frequenz, sondern der ganze Verlauf der emittierten Intensität in Abhängigkeit von der Energie der anregenden Elektronen, den wir die „Anregungsfunktion“ nennen wollen. Damit ist aber sogleich verständlich, daß sich zwei Frequenzen sehr wesentlich voneinander unterscheiden können, obwohl sie dasselbe Anregungspotential haben, und es ist nun immerhin auffallend, daß sich in dem einzigen nach dem vorhandenen Beobachtungsmaterial brauchbaren Beispiele unter den von uns untersuchten Linien eine Verschiedenheit der Anregungsfunktion (bei gleichem oder nahezu gleichem Anregungspotential) im Intensitätsverlauf widerspiegelt. Unter den He-Linien fällt nämlich (Fig. 8) die Linie 4120 der zweiten Nebenserie durch den ausgeprägten Intensitätsanstieg auf, während andererseits Rau für dieselbe angibt (übersetzt in unsere Nomenklatur), daß die Anregungsfunktion ein offenbar sehr steiles und nahe am Anregungspotential gelegenes Maximum besitzt. Wenn wir auch ein weiteres Beispiel an einer Linie der analogen zweiten Nebenserie von PHe nicht geben können, so glauben wir doch, darin einen Hinweis auf die richtige Deutung des ganzen hier studierten Erscheinungskomplexes zu haben; um zum Schlusse diese wenigstens skizzieren zu können, müssen wir aber vorher noch kurz auf die Verhältnisse im Glimmsaum eingehen.

Es sind verschiedene und zum Teil abenteuerliche Theorien des Dunkelraumes und des Glimmlichtsaumes entwickelt worden; daß sich jede brauchbare Theorie prinzipiell auf spektroskopische Daten stützen und wesentlich mit den Problemen der atomaren Lichtemission und den Gesetzen ihrer Anregung zusammenhängende Überlegungen enthalten muß, hat erst Holm¹⁾ erkannt und eine an sich recht geistreiche Theorie aufgebaut, auf die wir unten noch kurz zu sprechen

1) R. Holm, Physik. Zeitschr. 19. p. 555. 1918.

kommen werden. Es genügt hier im Anschluß an das oben Gesagte auf folgendes hinzuweisen. Es gehen primär von der Kathode Elektronen aus und werden in dem starken Feld des Kathodenfalles beschleunigt. Diese Elektronen erzeugen auf ihrem Wege durch Stoß neue sekundäre, diese wiederum neue tertiäre usw., so daß in einiger Entfernung von der Kathode ein Gemisch von Elektronen der verschiedensten Geschwindigkeiten vorhanden ist. Man kann nun auf Grund der bis jetzt verfügbaren Daten über die Ionisation durch Stoß, den Energieverlust beim Stoß usw., wenn auch noch nicht exakt, so doch recht weitgehend die Geschwindigkeitsverteilung unter diesen Elektronen in jedem Querschnitte der Entladung in Abhängigkeit von der Entfernung dieses Querschnittes von der Kathode berechnen. Wesentlich und genügend für unseren Zweck ist die Einsicht, daß sich mit wachsender Entfernung von der Kathode die Geschwindigkeitsverteilung ständig, und zwar recht rasch zugunsten der langsamen Elektronen verschieben muß. Wenn nun die Elektronen beim Zusammenstoß mit den Gasmolekülen diese zur Lichtemission anregen, so werden die emittierten Frequenzen in leicht zu übersehender Weise in Intensitäten auftreten, welche abhängen von der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und von der Form der betreffenden Anregungsfunktion; sie werden also insbesondere um so später, d. h. in Querschnitten von um so größerer Entfernung von der Kathode ansteigen, je früher — gemessen als Funktion der Elektronenenergie — die Anregungsfunktion ihr Maximum hat und abfällt. Von diesem Standpunkte aus, der hier nur in rohen Zügen skizziert werden sollte, würde also die Reihenfolge der Anstiege der Intensitäten übereinstimmen mit einer Reihenfolge des Abfalles der Anregungsfunktionen, und zwar in dem Sinne, daß eine Frequenz um so später in der Entladung in ihrer Intensität ansteigt, je kleiner die zum Maximum der Anregungsfunktion gehörende Energie ist oder bei desto kleineren Energien die Anregungsfunktion wieder abfällt. Wir hätten damit also ein Mittel, gewisse Aussagen über die Form der Anregungsfunktion zu machen. Aus unserem oben lediglich als Beschreibung der Tatsachen abgeleiteten gesetzmäßigen Zusammenhang zwischen Anregungspotential und Intensitätsanstieg können wir so z. B. sofort folgern, daß Anstieg und

Abfall der Anregungsfunktion für die meisten Linien parallel gehen, d. h. daß die Form der Anregungsfunktion in großen Zügen jedenfalls dieselbe ist. Man kann nun aber noch weiter schließen, daß generell der Intensitätsanstieg um so ausgeprägter sein wird, je ausgeprägter der Abfall der Anregungsfunktion mit wachsender Elektronenenergie ist, daß also z. B. die Anregungsfunktion der Träger der negativen Stickstoffbanden oder der H-Balmerlinien wesentlich flacher in das Gebiet größerer Energien ausläuft als die Anregungsfunktion der positiven Banden oder der Viellinien. Auch dies ist durchaus zu erwarten auf Grund allgemeiner energetischer Überlegungen, die sich stützen auf allgemeine Eigenschaften der den genannten Spektren von Stark zugeordneten Träger.

§ 6. *Bemerkungen zur Holmschen Theorie des Dunkelraumes.* Anhangsweise mögen noch einige Worte zur Kritik der von Holm entworfenen Theorie des Dunkelraumes und des Glimmlichtsaumes Platz finden; dabei wollen wir durchaus nicht verkennen, daß Holm als erster überhaupt auf die Schwierigkeiten aufmerksam gemacht hat, welche einer Deutung des Glimmlichtsaumes allein im Rahmen der kinetischen Gastheorie begegnen, und daß er in eingehenden experimentellen und theoretischen Untersuchungen zum erstenmal zu den hier auftauchenden Problemen Stellung genommen hat.

Holm¹⁾ führt im wesentlichen den Unterschied in der Emission des Dunkelraumes und des negativen Glimmlichtes zurück auf einen Unterschied in dem Zustandekommen des Leuchtens in beiden Gebieten, welcher bedingt ist durch die Stärke des elektrischen Feldes in den beiden Gebieten. Der Glimmlichtsaum ist nach seiner Anschauung eine Äquigradientfläche des Potentials, welche Gebiete schwacher Feldkraft trennt von Gebieten starker Feldkraft; das Glimmlicht ist ausgezeichnet durch das Auftreten eines „Wiedervereinigungsleuchtens“, welches nach der Anschauung von Holm in starken elektrischen Feldern (über 50—100 Volt/cm) nicht mehr auftreten kann und deshalb im Dunkelraume fehlt. Bei der prinzipiellen Bedeutung dieser Ansicht für die Theorie der Lichtemission überhaupt (schon wegen der daraus folgenden Komplikation, daß die Emissionsanregung nun nicht mehr

1) R. Holm, *Phys. Zeitschr.* 19. p. 555. 1918; R. Holm u. Th. Krüger, *Phys. Zeitschr.* 20. p. 1. 1919.

allein Funktion der Relativenergie Elektron-gestoßenes Molekül ist) verdient die Holmsche Theorie jedenfalls an sich Beachtung. Nun scheinen uns aber bereits ältere Beobachtungen von Stark über die Aufspaltung der Wasserstoff-Viellinien im elektrischen Felde ein unleugbares Argument gegen die Holmsche Theorie zu enthalten, da Stark die Viellinien die nach Holm überhaupt nur in schwachen Feldern emittiert werden können, in Feldern von vielen tausend Volt/cm untersuchte und sie also dort intensiv zur Emission kommen mußten. Eindeutig aber sprechen u. E. neuere Ergebnisse von Brose¹⁾ gegen die Theorie von Holm. Brose hat in ingeniöser Weise die Feldstärke vor der Kathode aus der elektrischen Aufspaltung gemessen und zumindest in einigen Fällen noch jenseits des Glimmlichtsaumes, d. h. im Glimmlichte, Feldstärken festgestellt, die weit oberhalb der von Holm angenommenen Grenze von 50—100 Volt liegen; als Beispiele seien nur aus der Arbeit von Brose erwähnt Tab. VII mit einer Feldstärke von 9300 Volt/cm am Orte des Glimmlichtsaumes, Tab. XII mit 5400 Volt/cm. Schwieriger ist es allerdings, die interessanten, von Holm beschriebenen Versuche über künstliche Dunkelräume zu deuten. Wie der eine von uns l. c. zeigt, sind aber auch diese unter Benutzung gewisser Eigenschaften der oben eingeführten Anregungsfunktion zwanglos zu deuten und geben gerade ein weiteres sehr hübsches Mittel an die Hand, Aussagen über die Anregungsfunktion zu machen, die mit den aus unseren hier beschriebenen Versuchen folgenden durchaus in Einklang sind.

Hrn. Prof. Stark möchten wir auch hier bestens danken für die lebenswürdige Überlassung der zu unserer Untersuchung benötigten Institutsmittel und ebenso für manche wertvolle Ratschläge im Verlaufe der Arbeit. Ein Teil der benutzten Apparate (Gaedepumpe und Vorpumpe) konnte aus Mitteln beschafft werden, welche das Kuratorium der Jagorstiftung dem einen von uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt hatte.

Greifswald, Physikalisches Institut der Universität.

1) E. Brose, Ann. d. Phys. 58. p. 731. 1919.

(Eingegangen 12. Juni 1919.)

2. *Die Anregungsfunktion einer Spektrallinie;* *von R. Seeliger.*

Im folgenden möchte ich einige Bemerkungen und Überlegungen zusammenstellen, die in engem Zusammenhang stehen mit dem neuerdings lebhaft diskutierten Problem der Anregung von Atomen oder Molekülen zur Lichtemission und zwar speziell mit der Frage, wie bei Anregung durch Elektronenstoß die emittierte Intensität abhängt von der Geschwindigkeit der stoßenden Elektronen; sie werden sich gruppieren um einen neuen Begriff, für welchen ich die Bezeichnung „Anregungsfunktion“ vorschlagen möchte. Dieser Begriff ist nun zwar den Kennern der speziellen Verhältnisse prinzipiell sicher bereits bekannt und es wird in manchen der einschlägigen Arbeiten implizite bereits mit ihm operiert; bei der fundamentalen Bedeutung, welche ihm m. E. zukommt, scheint mir aber eine klare Herausarbeitung des grundsätzlichen und eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnis dieser Anregungsfunktion nützlich zu sein.

§ 1. *Allgemeines über die Anregungsfunktion.* Betrachten wir eine Schar von Elektronen, welche sich mit einheitlicher konstanter Geschwindigkeit durch ein Gas bewegen, so läßt sich die Zahl der Zusammenstöße zwischen diesen Elektronen und den Gasmolekülen in bekannter Weise angeben aus der mittleren freien Weglänge der Elektronen bzw. aus der Gasdichte und der für die Stöße in Betracht kommenden Wirkungssphäre. Unter diesen sozusagen rein geometrisch definierten „gaskinetischen“ Zusammenstößen sind nun aber eine Reihe bestimmter Gruppen zu unterscheiden, sobald man die energetischen, elektrischen und optischen Verhältnisse beim Stoß berücksichtigt, d. h. über die reine Kinematik hinausgehend die Stöße klassifiziert nach den spezielleren physikalischen Ereignissen, die mit ihnen verbunden sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Stoß zu einer bestimmten dieser

Gruppen gehört, also die relative Größe der einzelnen Gruppen, kann man dann entweder dadurch ausdrücken, daß man den Stößen jeder Gruppe eine charakteristische mittlere, in Bruchteilen der gaskinetischen zu messende, Wirkungssphäre zuschreibt, oder bequemer und anschaulicher dadurch, daß man den Bruchteil α der gaskinetischen Zusammenstöße angibt, welche zu einer Gruppe gehören; der Parameter α ist dann eine für die Gruppe charakteristische Größe, die stets kleiner als 1 ist. Auf Grund allgemeiner Überlegungen und der bisherigen empirischen Kenntnisse läßt sich eine vollständige Liste aller physikalisch möglichen Gruppen aufstellen und näher begründen, aber es lassen sich bis jetzt aus den theoretischen Vorstellungen über die Struktur der Atome bzw. Moleküle weder die Zahlenwerte der einzelnen Gruppenparameter α für eine bestimmte Elektronengeschwindigkeit noch die funktionelle Abhängigkeit der α von der Elektronengeschwindigkeit ableiten und auch aus dem zurzeit zur Verfügung stehenden empirischen Material nur einige wenige diesbezügliche Angaben entnehmen. Lediglich für zwei solche Gruppen, nämlich für die der ionisierenden und die der absorbierenden Zusammenstöße, kennt man die Zahlenwerte und den Verlauf der beiden zugehörigen α wenigstens mit einiger Vollständigkeit.¹⁾

Hier interessiert uns speziell die Gruppe der mit einer Lichtemission des getroffenen Moleküls verbundenen Stöße. Bei deren Betrachtung kommen wir nun gleich ein wesentliches und prinzipielles Stück vorwärts durch die Feststellung, daß diese Gruppe sicher in mehrere Untergruppen zerfällt, deren jede jeweils die Emission eines bestimmten Systems von Frequenzen (Linien oder Banden) des vollständigen Spektrums des betreffenden Gases umfaßt; dank der eingehenden und systematischen Untersuchungen von Stark²⁾ weiß man nämlich, daß die einzelnen Serien- und Bandensysteme des vollständigen

1) Zusammenfassung und kritische Bearbeitung der gesamten Literatur bei Ph. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen, Heidelbg. Akad. 1918. Nr. 5. J. Stark, Ionisierung durch Elektronenstoß. Jahrb. Rad. u. Elektr. 15. p. 395. 1916.

2) J. Stark, Bericht über die Träger der Spektren. Jahrb. Rad. u. Elektr. 14. p. 139. 1917.

Spektrums eines Elementes unter verschiedenen Anregungsbedingungen mit verschiedenen Intensitäten zur Emission gebracht werden, entsprechend ihren verschiedenen „Trägern“ in der Deutung und Bezeichnung von Stark. Eine weitere Vereinfachung, zu deren Stütze allerdings bis jetzt nur vereinzelte Erfahrungen vorliegen (die im einzelnen also vielleicht nur formale Bedeutung haben wird, in diesem Sinn aber natürlich stets erlaubt ist), ergibt sich anschließend dann sofort, indem man die genannten Untergruppen nochmals teilt und die Emission jeder einzelnen Frequenz (Linie oder Bande) als typisch für je eine Gruppe ansieht. Ein Parameter α bezieht sich dann also auf eine bestimmte elementare Komponente eines Spektrums und gibt an, welcher Bruchteil der gaskinetischen Zusammenstöße *cet. par.* zur Emission derselben führt.

Um nun zu einer Definition der eigentlichen Anregungsfunktion zu gelangen, welche einerseits allen Anforderungen an Exaktheit genügt, andererseits aber möglichst unmittelbar an Beobachtbares sich anschließt, gehen wir am besten folgendermaßen vor. Ist die Energie, welche in der in Frage kommenden Frequenz von der Volumeinheit des Gases in der Zeiteinheit wirklich (also ev. unter Berücksichtigung der Absorption) emittiert wird E und die Zahl der gaskinetischen Stöße in der Volum- und Zeiteinheit s , so ist E/s die pro gaskinetischem Stoß im Mittel emittierte Energie. E und s sind dabei direkt meßbare bzw. aus den Versuchsbedingungen eindeutig gegebene Größen; wie sie gewonnen werden, ist lediglich Frage der experimentellen Technik und braucht hier nicht diskutiert zu werden. Wir bezeichnen dann E/s , aufgefaßt als Funktion der Energie V der Elektronen (diese soll in der üblichen Weise stets in Volt gemessen sein) als die Anregungsfunktion $f(V)$ der betreffenden Frequenz. Nun ist aber diese Definition noch nicht ganz eindeutig. Da sich nämlich die Anregungsfunktion stets beziehen soll auf Gase im neutralen, unangeregten Zustand, so müssen wir dieselbe, um allen Eventualitäten vorzubeugen, beziehen auf unendlich kleine Stromdichte des anregenden Elektronenstrahles, d. h. im Anschluß an das oben Gesagte, als $\lim_{s \rightarrow 0} E/s$.

Die Anregungsfunktion in der soeben definierten Form

hat nun den Vorzug, mit Ausnahme der in praxi stets nur eine geringe Rolle spielenden Grenzwertbeschränkung direkt aus der Erfahrung entnommen werden zu können und zugleich trotz vollkommener Definiertheit der theoretischen Deutung noch alle Möglichkeiten offen zu lassen; zudem umfaßt sie gerade die Angaben, welche in der Optik der Glimmentladung benötigt werden. Dort handelt es sich um die „Mischung“ von Teilspektren oder einzelnen Frequenzen und es sind — wenn $\varphi(V)$ die Verteilungsfunktion der Elektronenenergie an einer Stelle der Glimmentladung ist — die relativen Intensitäten offenbar direkt gegeben durch das Integral von $\varphi(V) \cdot f(V)$, erstreckt über alle vorkommenden Energiewerte. Ehe wir nun das vorliegende Beobachtungsmaterial nach seiner Brauchbarkeit zu Schlüssen über die Anregungsfunktion durchmustern, sollen noch einige allgemeine Bemerkungen Platz finden.

Zunächst ist es nützlich, die Anregungsfunktion etwas anders zu schreiben. Unter Benutzung des oben eingeführten Stoßparameters α , der natürlich im allgemeinen ebenfalls als Funktion der Energie V anzusehen ist, ist die in einer Frequenz emittierte Energie

$$E = s \cdot \alpha(V) \cdot \varepsilon(V),$$

wenn $\varepsilon(V)$ die im Mittel pro emissionsanregenden Zusammenstoß emittierte Energie ist.

Dann wird also die Anregungsfunktion

$$f(V) = \alpha(V) \cdot \varepsilon(V).$$

Diese Form von f als Produkt zweier Faktoren von anschaulicher physikalischer Bedeutung hat den Vorteil, unmittelbar den Unterschied in den verschiedenen Theorien der Lichtemission zur Geltung zu bringen, je nachdem man α oder ε als Konstante oder als Funktionen von V ansieht. Von den möglichen in dieser Weise resultierenden Kombinationen genügt es, vorerst nur zwei genauer zu betrachten. Die Annahme, α abhängig von V , ε unabhängig von V deckt sich nämlich mit den Vorstellungen der Quantentheorie der Spektrallinien, die Annahme, α und ε abhängig von V entspricht den Ansichten der auf klassisch-elektrodynamischer Grundlage aufgebauten Theorie. In Bohrs Theorie mißt dann α die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine Energiemenge auf das

neutrale Atom oder Molekül übertragen wird, welche genügt, dieses in den „angeregten“ Zustand zu versetzen, und ϵ ist der aus der Bohrschen Frequenzbedingung folgende Wert $h \cdot \nu$; der Verlauf von f ist hier also übereinstimmend mit dem von α . In der klassischen Theorie dagegen ist der Beitrag von α und ϵ für sich nicht zu trennen, da hier verschieden starke Anregungen und dementsprechend verschieden große, von einem angeregten Träger emittierte Energiebeträge zugelassen werden müssen.

Nun muß m. E. heute im Mittelpunkt jeder spektroskopisch-theoretischen Überlegung der Begriff des Trägers stehen. Unter Benutzung dieses Begriffes zerfällt der Vorgang der Lichtemission in drei Etappen, nämlich in 1. die Bildung des Trägers, 2. die Erregung desselben, 3. die Emission. Man wird, abgesehen von extremen Fällen, annehmen müssen, daß die beiden ersten Gruppen stets zusammenfallen und zwar gilt dies, gleichviel ob man die Bohrsche oder die klassische Theorie zugrunde legt. Dagegen geben die beiden Theorien vorerst noch bekanntlich eine verschiedene Antwort bezüglich der Koppelung der zweiten und dritten Etappe. In beiden ist zwar Anregung = Schaffung von potentieller Energie; während aber die klassische Theorie den angeregten Zustand auffaßt als einen dynamisch instabilen und demgemäß die obigen Etappen 2. und 3. unmittelbar aneinander anschließen, ist in der Bohrschen Theorie auch der angeregte Zustand an sich noch stabil und der Eintritt der Emission (in Ermangelung der Kenntnis des wirklichen Zusammenhanges!) durch Wahrscheinlichkeitsgesetze reguliert. Umgedeutet für unsere jetzigen speziellen Zwecke mißt also in Bohrs Theorie der Faktor α die Bildungswahrscheinlichkeit des angeregten Trägers und die benötigte Minimalenergie ist gleich der Trägerbildungsenergie + Anregungsenergie des Trägers, während in der klassischen Theorie α im Grenzfall nur die Bildungswahrscheinlichkeit des Trägers mißt und daran anschließend in kontinuierlicher Reihe die Bildungswahrscheinlichkeit des verschieden stark angeregten Trägers und demgemäß die benötigte Minimalenergie zu deuten ist; α ist also hier nicht wie in der Bohrschen Theorie eine fest definierte Funktion nur der Energie, sondern bereits ein Mittelwert. Es sind dies fundamentale Unterschiede, die be-

sonders in dem gleich einzuführenden Begriff des „Anregungspotentials“ hervortreten. Daraus ergibt sich aber nun unmittelbar, daß die Schwierigkeiten (energetisch) für die klassische Theorie erst beginnen bei der Emission primär einatomiger neutraler Träger.

Wenden wir uns nun dem Verlauf der Anregungsfunktion zu, so können wir qualitativ darüber erfahrungsgemäß folgendes aussagen. f ist null, solange V kleiner ist als ein gewisser Schwellenwert V_0 , und wiederum sehr klein, wenn V sehr groß ist; da für die Zwischenwerte f beträchtliche Beträge erreicht, so muß es also mindestens ein Maximum haben, das etwa bei $V = V_m$ liegen möge. Wir bezeichnen V_0 mit Anregungspotential, V_m mit Optimalpotential. Charakteristisch für die Anregungsfunktion ist dann offenbar neben der Größe des Anregungspotentials in weitgehendem Umfang die Lage des Maximums, d. h. der Betrag von $V_m - V_0$ oder die Steilheit des Anstiegs und die Steilheit des Abfalls vom Maximum nach größeren Energiewerten. Über die Größe des Anregungspotentials läßt sich generell sofort sagen, daß es *cet. par.* um so höher liegen muß, je höherwertiger oder je dissoziierter der Träger ist, eine Annahme, die aus allgemein energetischen Betrachtungen folgt und von Stark ⁷ bekanntlich gerade dazu benutzt wurde, die Reihenfolge der Wertigkeit von Trägern festzulegen. Man kann nun aber, ebenfalls lediglich auf Grund der Energetik des Trägerbegriffes, auch für die Steilheit des Abfalls eine generelle Aussage ableiten. Ich möchte diese folgendermaßen formulieren: Wenn ein Gas zur Bildung verschiedener Träger fähig ist und wir diese ordnen nach steigenden Anregungspotentialen, so ist der Abfall der Anregungsfunktion eines Trägers um so steiler, je kleiner die Ordnungszahl des Trägers, je größer die Zahl der noch folgenden möglichen Trägerarten ist und je dichter die Anregungspotentiale der noch folgenden Träger an dem des betrachteten liegen. Es ist dieser Satz bei näherer Betrachtung im Anschluß an das Vorhergesagte fast selbstverständlich, so daß einige Worte zur Erläuterung genügen werden. Zu ergänzen ist derselbe noch in dem Sinn, daß vermutlich das Maximum auch nach Seite der kleinen Energien um so steiler ist, d. h. $V_m - V_0$ um so kleiner, je besser die

obigen Forderungen erfüllt sind. Die genannte Reihenfolge der verschiedenen Träger ist vermutlich in großen Zügen die, daß an das neutrale Molekül sich die verschiedenen oder doch ein Teil der Ionisationsgrade desselben anschließen und darauf die verschiedenen steigenden Ionisationsgrade des Atoms bis hinauf zu dem höchstwertigen möglichen folgen. Während nun beispielsweise für das letztere der Abfall der f -Kurve ein Abbild der Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß auf das Molekül mindestens die zur hochstufigen Ionisation notwendigen Energiemengen übertragen werden und diese Wahrscheinlichkeit bekanntlich mit steigender Geschwindigkeit langsam und stetig abnimmt, kommt zu diesem — nur die rein dynamische Wechselwirkung beschreibenden Umstand¹⁾ — bei den vorhergehenden Gliedern der Reihe noch ein neues Moment. Die Anregungsfunktion eines solchen Trägers kann nicht ungestört abfallen, da mit zunehmender Energie erfahrungsgemäß in steigendem Maß die höherwertigen Träger gebildet werden. Da nun ferner die Trägerbildungsenergien der aufeinanderfolgenden Trägerarten nach allen Erfahrungen sich nur wenig voneinander unterscheiden, ist zu vermuten, daß die eben erwähnten Verhältnisse nicht nur von Einfluß sind auf die Steilheit des Abfalles der Anregungsfunktion, sondern auch auf die Lage des Maximums derselben. Dieses kommt sozusagen in reiner Form überhaupt nicht zur Ausbildung, da die Kurve der Anregungsfunktion durch die Entstehung der höherwertigen Träger abgeschnitten wird. Für die Bohrsche Theorie scheint mir hier aber eine gewisse Schwierigkeit zu bestehen, die deshalb bemerkenswert ist, als das eben Gesagte nicht nur als eine rein theoretische Folgerung gelten kann, sondern wie wir weiter unten sehen werden, an der Erfahrung eine direkte Bestätigung findet. Im Sinn des oben Gesagten müssen wir die verschiedenen aufeinanderfolgenden angeregten Zustände eines Bohrschen Modells auffassen als verschiedene Träger, deren Anregungspotentiale sich nur wenig voneinander unterscheiden, nämlich um die Differenzen ihrer Energieinhalte; es wäre deshalb zu erwarten, daß die Anregungsfunktion der ersten Glieder einer Serie steil abfallen, wofür keinerlei Anzeichen bis jetzt vorhanden sind.

1) Vgl. R. Seeliger, *Jahrb. Rad. u. Elektr.* 10. p. 481. 1918.

Ich werde auf die mancherlei interessanten hier anschließenden Fragen aus der „Statistik“ des Bohrschen Modells demnächst a. a. O. zurückkommen.

§ 2. *Beobachtungsmaterial über die Anregungsfunktion.* Wie bereits bemerkt, kennt man bisher noch für keinen einzigen Träger den Verlauf der Anregungsfunktion. Am besten bekannt ist bis jetzt noch der erste durch das Anregungspotential gegebene Fixpunkt der f -Kurve für eine Reihe von Trägern und zwar in ziemlichem Umfang bezüglich der Reihenfolge der Anregungspotentiale, mit einiger Genauigkeit immerhin auch bezüglich der absoluten Größe. Die Schwierigkeiten bei der genauen Bestimmung von A-P. sind bekannt und liegen teils bei der notwendigen genauen Fixierung und Messung von Potentialdifferenzen, teils bei der subjektiven oder objektiven Feststellung des ersten Auftretens der zu untersuchenden Frequenz. Daß sich überhaupt A-P. mit der neuerdings erreichten Genauigkeit und Übereinstimmung haben fixieren lassen, ist auch abgesehen von diesen rein experimentellen Schwierigkeiten bemerkenswert, da man doch wohl annehmen muß, daß die Anregungsfunktion mit horizontaler Tangente im A-P. aus der Energieachse heraussteigt. Direkt festgestellt wurde die Existenz des Anregungspotentials und die Verschiedenheit desselben für verschiedene Frequenzen zum erstenmal von Gehrcke u. Seeliger¹⁾; anschließend wurden quantitative Messungen ausgeführt von Rau und von Holm²⁾; die direkten Methoden — es handelt sich bisher um zwei wesentlich voneinander verschiedene Methoden — können hier als bekannt vorausgesetzt werden; indirekte Methoden (man vgl. außer dem eingangs zitierten grundlegenden Bericht von Stark etwa eine Notiz von Hardtke³⁾) haben bisher nur zur Feststellung der relativen Reihenfolge verschiedener Anregungspotentiale geführt.

Die folgende Tabelle enthält die bisher *direkt beobachteten* Werte von Anregungspotentialen, die teils den zitierten Arbeiten, teils einer Besprechung der neuesten Untersuchungen

1) E. Gehrcke u. R. Seeliger, Verh. d. D. Phys. Ges. 14. p. 335, 1023. 1912.

2) H. Rau, Würzburg. Phys.-med. Gesellschaft 1914; R. Holm, Phys. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

3) O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. p. 383. 1919.

von Franck u. Hertz¹⁾ entnommen sind, auf welche besonders wegen der eingehenden Diskussion hingewiesen sei; außerdem sind die Träger der Frequenzsysteme jeweils angegeben und zwar nach J. Stark (l. c.) und soweit darüber Mitteilungen vorliegen, nach der Bohrschen Theorie.²⁾ Generell möchte ich zu den Zahlenwerten bemerken, daß dieselben durchschnittlich etwa auf ± 1 Volt genau angesehen werden können, in manchen Fällen sogar auf einige Zehntel Volt. Ergänzt könnte die Tabelle werden durch zahlreiche Angaben qualitativer Natur, welche eine „Reihenfolge“ der A.-P. aufzustellen erlauben; darauf einzugehen würde hier aber zu weit führen.

Frequenz	Anregungspotential in Volt	Träger nach Stark	Träger nach der Quantentheorie
Na 5893	1	Na ⁺	Na
Cd 3260	4	—	Cd
Zn 3076	4	—	Zn
Hg 2536	5	Hg ⁺	Hg
Mg 2852	5	Mg ⁺	Mg
Hg 4358	8	Hg ⁺⁺	—
H konst. Spektr. .	13	H ₂ ⁺ -Elektron (Quantenpaar)	—
N pos. Bd. I . . .	13	N ₂ ⁺	—
H Viellinien . . .	18	H ₂ ⁺	—
N pos. Bd. II . . .	18	N ₂ ⁺	—
N neg. Bd. NS . .	25	N ₂ ⁺⁺	—
He- u. PHe-Serien .	25	He ⁺	He
H-Balmerserie . . .	27	H ⁺	H
He 4686, 4541 . . .	~80	He ⁺⁺	He ⁺

Die Fragen nach der Deutung des Inhalts der Tabelle, sei es durch die Bohrsche Theorie, sei es im Sinne von Stark nach der klassischen Theorie, sind schon so vielfach diskutiert worden, daß hier nicht darauf eingegangen werden soll.

Ich möchte, um beim Thema zu bleiben, aber einige Worte hinzufügen bezüglich der Frage, ob die Anregungsfunktion für einen Träger einen absolut festen typischen Verlauf zeigt, oder ob Anzeichen dafür vorhanden sind, daß sie außer von der Geschwindigkeit der anregenden Elektronen noch andere be-

1) J. Franck u. G. Hertz, Phys. Zeitschr. 20. p. 132. 1919.

2) J. Franck u. G. Hertz, l. c.; W. Kossel u. A. Sommerfeld, Verh. d. D. Phys. Ges. 21. p. 240. 1919.

stimmende Parameter enthält, da ich darauf bereits implizite eingegangen bin durch die Definition derselben als Grenzwert für $s = 0$. Wie ich aus dem Bericht von Franck u. Hertz entnehme, sind in der Tat Anzeichen dafür vorhanden, daß zunächst ein Punkt der f -Kurve, nämlich das Anregungspotential, auch von der Stoßzahl s abhängt und zwar in dem Sinn, daß es sich mit wachsendem s nach kleineren Werten hin verschiebt. Diese Erklärung im Rahmen der Bohrschen Theorie hat v. d. Bijl gegeben, die im Sinne der klassischen Theorie hat Stark in der sog. „partiellen“ Ionisation vorweggenommen. Ich möchte hier aber darauf hinweisen, daß ich wohl zuerst eine Abhängigkeit der Anregungsfunktion überhaupt von der Stromdichte der erregenden Elektronen angenommen habe¹⁾, um gewisse Tatsachen, die in der geschichteten positiven Säule und am Kathodendunkelraum beobachtet wurden, zu deuten; die Verhältnisse liegen allerdings so kompliziert, daß es sich dabei nur um eine hinreichende, nicht auch um eine notwendige Hypothese handelt. Am günstigsten dürften die Verhältnisse nebenbei bemerkt liegen in Kanalstrahlen, in denen die Träger durch das neutrale Gas sich bewegen. Ich habe darauf in der zitierten Arbeit bereits hingewiesen unter Bezugnahme auf eine interessante Feststellung von W. Wien bezüglich der Abhängigkeit der „freien Weglänge“ der Kanalstrahlenteilchen vom Druck, die Wien bereits im Sinn einer Abhängigkeit der aufeinanderfolgenden Stöße voneinander, also prinzipiell in derselben Richtung gedeutet hat; neuerdings hat endlich Huch²⁾ seiner Theorie der Lichtemission von Kanalstrahlen eine Annahme zugrunde gelegt, die, in unser Gebiet übertragen, prinzipiell eine weitere Variationsmöglichkeit in der Auffassung der Anregungsfunktion bedeutet. Verfolgen wir nämlich den Grundgedanken von Huch weiter und fassen ihn etwas allgemeiner, so müssen wir die Möglichkeit offen lassen, daß die Anregungsfunktion auch noch abhängt von Stößen, welche der bereits angeregte Träger mit den neutralen Gasmolekülen macht. Es würde unter dieser an sich recht plausibeln Annahme — die sich übrigens im Prinzip

1) R. Seeliger, Ann. d. Phys. 38. p. 764. 1912.

2) G. Huch, Ann. d. Phys. 57. p. 1. 1918; 58. p. 201. 1919.

ebenfalls in meiner oben zitierten Arbeit findet — eine Abhängigkeit der Anregungsfunktion auch vom Druck resultieren, so daß man, falls man auf strenge Definitionen hält, dieser auch noch lim zufügen müßte. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß $p=0$ der genannte Druckeffekt sehr wohl eine Rolle spielen könnte; die mittlere Stoßzahl ist von der Größenordnung 10^{10} sec^{-1} , bei Atmosphärendruck (also von der Größenordnung 10^8 bei den Drucken etwa in einer Entladungsröhre), die Abklingzeit nach der klassischen Theorie oder die mittlere Lebensdauer nach der Bohrschen Theorie von der Größenordnung 10^{-8} sec^1 , also die Zeit zwischen zwei Stößen jedenfalls vergleichbar mit der letzteren. Wenn es sich auch vorerst bei der Konstruierung einer Abhängigkeit der Anregungsfunktion von Stromdichte und Druck, namentlich bezüglich des letzteren, nur um eine physikalisch plausible Hypothese handelt, liegen also immerhin beachtenswerte Andeutungen dafür vor, daß diese Hypothesen einen realen Hintergrund haben und man wird jedenfalls gut daran tun, sie als nützlichen Fingerzeig bei der Anwendung des Begriffs der Anregungsfunktion zur Deutung namentlich mancher Erscheinungen in der Glimmentladung im Auge zu behalten.

Wesentlich dürftiger als die für das Anregungspotential zur Verfügung stehenden Daten sind nun bisher Angaben über den weiteren Verlauf von Anregungsfunktionen, wobei, wie oben gesagt, in erster Linie die Lage des Maximums (das Optimalpotential) und die Steilheit des Abfalls nach diesem interessieren würden. Ich möchte zuerst die wenigen Stellen anführen, die ich in der Literatur darüber gefunden habe bzw. die sich unmittelbar zu dem genannten Zweck benutzen lassen. Den ersten direkten Hinweis darauf, daß für gewisse Frequenzen die A-F. jedenfalls sehr rasch abklingt und daß das Maximum bereits kurz hinter dem Anregungspotential erreicht wird, ist aus Anregungsversuchen an den positiven Stickstoffbanden zu entnehmen²⁾; an zwei Stellen des verzögerten Kathodenstrahls, an welchen die Energie der anregenden Elektronen um nur

1) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **49**. p. 731. 1915; O. Stern und M. Vollmer, *Phys. Zeitschr.* **20**. p. 188. 1919.

2) R. Seeliger, *Phys. Zeitschr.* **16**. p. 55. 1915.

etwa 50 Volt differierte, und an deren einer sie sehr nahe gleich dem Anregungspotential war, fand ich z. B. die folgenden Intensitäten in der Reihenfolge steigender Elektronengeschwindigkeit:

λ 4666	mittel	fehlt
λ 4269	stark	sehr schwach
λ 3865	mittel	fehlt.

Ausgedrückt in unserem Sinn wird daraus also eindeutig zu schließen sein, daß die Anregungsfunktion des Trägers dieser Banden schon ca. 50 Volt oberhalb des Anregungspotentials das Maximum überschritten hat und offenbar sehr steil absinkt. Weitere diesbezügliche Beobachtungen hat ferner Rau l. c. mitgeteilt für die Linien der zweiten Nebenserie des Heliums (und analog für die der zweiten Nebenserie von Quecksilber); nach seinen Angaben nimmt die Intensität dieser Linien schon wenige Volt oberhalb des Anregungspotentials merklich ab und ist bei 50 Volt bereits sehr schwach. Eine scharfe obere Grenze der Anregungsgeschwindigkeit, wie sie Rau analog zu der unteren Grenze des Anregungspotentials vermutet, ist aber nach dem vorhergehenden auf keinen Fall zu erwarten. Zu diesen wenigen direkten Beobachtungen kommen nun recht viele, allerdings vorerst nur qualitativ ausbeutbare, an der Glimmentladung, von denen am auffälligsten das bekannte Verhalten der Funken- und Bogenlinien sein dürfte. Als besonders markantes Beispiel möchte ich etwa die folgenden anführen, die aus einer Untersuchung der Lichtemission von Metaldämpfen¹⁾ in der Glimmentladung entnommen sind, im übrigen aber wieder auf den eingehenden Bericht von Stärk l. c. hinweisen, in dem man das gesamte Material verarbeitet findet:

	Linie	positive Säure	negat. Glimmlicht
Cd	5140	mittel	sehr schwach
Cd	4413	mittel	sehr schwach
Zn	2582	stark	mittel
Mg	4703	stark	schwach
Te	3175	stark	schwach
Te	2769	sehr stark	mittel
Te	2530	sehr stark	sehr schwach

1) R. Seeliger u. L. Janicki, Ann. d. Phys. 44. p. 1151. 1914.

Das Charakteristische aller hierher gehörenden Tatsachen kann man generell dahin zusammenfassen, daß eine Frequenz stärker emittiert wird von langsamen Strahlen wie von schnellen. Die richtige Deutung hat zuerst, wie wir bereits erwähnten, Stark auf Grund des Trägerbegriffes gegeben. Vom Standpunkt der Anregungsfunktion läßt sich die Sachlage generell dahin formulieren, daß wir es hier zu tun haben mit Erscheinungen, die mit dem „Ende“ der Anregungsfunktion zusammenhängen, während umgekehrt die Tatsache, daß eine Frequenz stärker emittiert wird von schnellen Strahlen als von langsamen, zusammenhängt mit dem „Anfang“ der Anregungsfunktion. Es ist damit zugleich deutlich die Bedeutung der beiden Klassen von Anregungsbeobachtungen für das Studium der Anregungsfunktion herausgehoben und umgekehrt nun klar ersichtlich, in welchem Umfang diese zur Erklärung der „Mischung von Spektren“ heranzuziehen ist.

Zum Schluß möchte ich noch hinweisen auf einen Komplex von Erscheinungen, den ich kürzlich gefunden habe¹⁾ und die mir deshalb interessant zu sein scheinen, weil sie zu den mit dem Ende der Anregungsfunktion zusammenhängenden Tatsachen gehören. Eine Untersuchung der optischen Verhältnisse im Glimmlichtsaum und im Dunkelraum hatte ergeben, daß zwar alle Frequenzen beim Übergang vom Dunkelraum zum Glimmlicht einen mehr oder minder ausgeprägten Intensitätsanstieg zeigen, daß die Form und Lage dieses Anstiegs aber in charakteristischer Weise verschieden ist für die einzelnen Frequenzen. Betrachten wir zunächst die Lage des Anstiegs relativ zur Kathode, so lassen sich die Frequenzen (man vgl. die grob schematisierte Fig. 1) ordnen in eine Reihe nach wachsender Entfernung des Anstiegs von der Kathode; es ist nun auffallend, daß diese Reihe mit wenigen Ausnahmen übereinstimmt mit der Reihenfolge des Anregungspotentials und zwar derart, daß eine Frequenz um so später ansteigt, je kleiner ihr Anregungspotential. Qualitativ läßt sich dies folgendermaßen deuten. Die Vorstellungen, die man sich über die Vorgänge vor der Kathode gebildet hat, führen jedenfalls

1) R. Seeliger u. E. Pommerrenig, *Ann. d. Phys.* **59**, p. 589. 1919.

zu dem Ergebnis, daß die Energieverteilung der in einem Querschnitt zum Stoß kommenden Elektronen sich zugunsten der kleineren Energiewerte verschiebt mit wachsender Entfernung von der Kathode. Im einzelnen liegen die Verhältnisse außerordentlich kompliziert und sind nur unter Aufwand

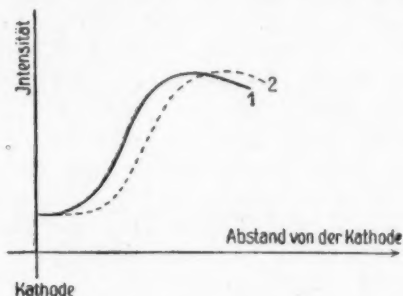


Fig. 1.

weit hergeholter Hilfsbetrachtungen zu bewältigen, die nicht hierher gehören und an anderer Stelle gegeben werden sollen; wir wollen uns hier begnügen mit den folgenden qualitativen Überlegungen, welche direkt mit der Anregungsfunktion zusammenhängen. Ist $f(V)$ die Anregungsfunktion einer Frequenz, $\varphi(V)$ die Energieverteilung der Elektronen in dem betrachteten Querschnitt, V_0 das Anregungspotential der Frequenz und V das Potential des Querschnitts gegen die Kathode, so ist die Intensität der Frequenz in dem Querschnitt proportional

$$J \sim \int_{V_0}^V f(V) \varphi(V) dV.$$

f ist nun natürlich überall dasselbe für dieselbe Frequenz, φ dagegen ändert sich mit der Lage des Querschnitts in der eben angegebenen Weise, so daß sich also mit wachsender Entfernung von der Kathode gewissermaßen die φ -Kurve von Seite der größeren Energiewerte her über die f -Kurve hinweg-schiebt. Man erkennt auch ohne eingehende Rechnung, daß dann die Intensität für verschiedene Frequenzen (also nunmehr für jeweils gleiches φ aber verschiedene f) im allgemeinen um so später zu einem Maximum oder konstanten Endwert an-

steigen wird, bei desto kleineren Energiewerten das Maximum und der Abfall ihrer Anregungsfunktion liegt. Dies führt zusammen mit der oben angegebenen empirischen Beziehung zwischen Anregungspotential und Intensitätsanstieg zu dem Ergebnis, daß im allgemeinen die Anregungsfunktionen der verschiedenen Frequenzen geometrisch ähnlich in dem Sinn sein müssen, daß ihr Maximum bei um so größeren Energiewerten liegt, je höher ihre Anregungspotentiale sind. Neben diesem Resultat ergeben sich aber nun sofort noch eine Reihe anderer Folgerungen bezüglich der Anregungsfunktion. Aus den obigen Überlegungen folgt z. B., daß der Intensitätsanstieg im Glimmlichtsaum um so ausgeprägter sein wird, je steiler die Anregungsfunktion jenseits des Maximums abfällt. Nun haben die Beobachtungen ergeben, daß der Intensitätsanstieg um so ausgeprägter ist, je niedrigerwertiger der Träger der betreffenden Frequenz ist, so daß wir also damit eine Bestätigung des p. 618 ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes haben. Des allgemeinen Interesses wegen sei hier besonders hingewiesen auf das Verhalten der Balmerlinien des Wasserstoffs; diese zeigten nur einen sehr wenig ausgeprägten Intensitätsanstieg, ein Verhalten, das also unmittelbar in guter Übereinstimmung sein würde mit ihrer Zuordnung zu dem Träger H^+ nach Stark, dagegen bei der Zuordnung zu dem neutralen Atom noch eine Zusatzannahme zu erfordern scheint. Endlich sei noch auf folgendes hingewiesen. Manche Frequenzen (z. B. das kontinuierliche Spektrum des Wasserstoffs und einige He-Linien) zeigten im Glimmlichtsaum ein ausgeprägtes, beiderseits steil abfallendes Maximum; ein solches deutet aber nach unseren allgemeinen Überlegungen darauf hin, daß bereits der Anfang (Anstieg) der Anregungsfunktion eine maßgebende Rolle spielt und diese also ein enges und steiles Maximum hat.

§ 3. *Anwendungen.* Eine mehr quantitative Durchführung der bisherigen Überlegungen in den vielen, namentlich in der Glimmentladung sich bietenden Anwendungsmöglichkeiten stößt auf die ernstlichsten Schwierigkeiten. Wie man sich aber sofort überzeugt, liegen diese Schwierigkeiten allein und stets in der Berechnung der Energieverteilungsfunktion $\varphi(V)$ der stoßenden Elektronen und zwar speziell darin, daß die quantitativen

- Daten für den Ausbau einer Kinetik der Elektronen noch

weitgehend fehlen. Es hat, wie ich glaube, vorerst noch keinen Zweck, diesem Mangel etwa durch hypothetische Annahmen abhelfen und so die Möglichkeit einer analytischen Behandlung erzwingen zu wollen. Ich will deshalb im folgenden nur noch zwei Anwendungen geben, welche eine Diskussion in befriedigendem Sinn zulassen.

Die erste betrifft die Verhältnisse in der ungeschichteten positiven Linie, für welche die Sachlage insofern besonders einfach ist, als alle Querschnitte als vollkommen gleichwertig zu betrachten sind. Trotzdem sind im allgemeinen auch hier die Dinge noch nicht reif für eine quantitative Analyse, wenn man nicht gewisse spezialisierende Vereinfachungen vornimmt, die man aber immerhin so treffen kann, daß denselben eine physikalisch begründete Realisationsmöglichkeit zukommt. Ist der Potentialgradient in der positiven Säule V_0 (Volt/cm), so hat ein Elektron, das aus einem Querschnitt x stammt, in dem Querschnitt ξ die Energie $V_0(\xi - x)$, falls es auf seinem Weg keinen Zusammenstoß erlitten hat; zu den Elektronen, welche im Querschnitt ξ mit der genannten Energie stoßen, kommen nun aber offenbar noch Elektronen mit allen möglichen anderen Energien, teils solche, welche aus größerer Entfernung als $(\xi - x)$ stammen, teils solche, welche frei auf dem Zwischenweg Zusammenstöße mit oder ohne Energieverlust erlitten haben oder welche rückdiffundiert sind. Wir betrachten nun speziell eine Frequenz, deren Anregungsfunktion ein steiles schmales Maximum hat, wie die der p. 627 angeführten Frequenzen. Dann scheiden von vornherein für die Berechnung der Intensität alle Elektronen aus, deren Energie groß ist; es kommen nur Elektronen, deren Energie im Bereich V_1 bis V_2 liegt, in Betracht, wenn V_1 das Anregungspotential, V_2 ein Energiewert ist, bei welchem die Anregungsfunktion bereits auf zu vernachlässigende Beträge abgeklungen ist. Denken wir uns nun dem Gas ein elektro-negatives Gas beigemischt, so werden Elektronen, die in einem Querschnitt ξ stoßen, nur sehr selten in den Energiebereich $V_2 - V_1$ durch Zwischenstöße hineingelangen können; es folgt dies aus der Tatsache¹⁾, daß für langsame Elektronen (V_2 soll

1) Vgl. Ph. Lenard, Heidelbg. Akad. 1918. Nr. 5. (Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten.)

klein sein, etwa < 100 Volt) die Zahl der absorbierenden Stöße gleich ist der Zahl der gaskinetischen Stöße. Dann müssen also alle im Querschnitt ξ durch Stoß zur Lichtemission anregenden Elektronen zwischen den zwei Querschnitten x_1 und x_2 entstanden sein, deren Lage gegeben ist durch

$$(1) \quad (\xi - x_1) V_0 = V_1 \quad (\xi - x_2) V_0 = V_2$$

und sie müssen den Zwischenweg frei durchlaufen haben. Die Aufgabe wird dadurch der Behandlung mit großer Näherung in einfachster Weise zugänglich. Ist L die mittlere freie Weglänge der Elektronen, so ist nach bekannten Formeln der Gas-theorie die im Querschnitt $d\xi$ in der betrachteten Frequenz emittierte Intensität proportional

$$(2) \quad J \sim \frac{i_0 d\xi}{L} \int_{x_1}^{x_2} e^{-\frac{\xi-x}{L}} f(V) dx,$$

wenn i_0 die Anzahl der in jedem Querschnitt entstehenden Elektronen ist. Setzen wir für f den Mittelwert f_0 im „Anregungsbereich“ $V_2 - V_1$, so wird also in Verbindung mit Gl. (1)

$$(3) \quad J \sim i_0 f_0 \cdot d\xi \cdot (e^{-V_2/V_0 L} - e^{-V_1/V_0 L})$$

und diese Formel gibt also in sehr einfacher Weise die Intensität als Funktion der Versuchsparameter i_0 , L , V_0 und der die Anregungsfunktion charakterisierenden Größen f_0 , V_1 und V_2 . Wir haben damit ein einfachstes Beispiel für die „Mischung von Spektren“, wenn wir uns die Gl. (3) angewandt denken auf zwei Frequenzen (f_0, V_1, V_2) und (f'_0, V'_1, V'_2) , insofern als wir nun die Verschiebung des Intensitätsverhältnisses dieser beiden Frequenzen mit einer Variation der Entladungsbedingungen finden können allein aus den Konstanten der Anregungsfunktionen.

Zu Gl. (3) sind nun noch einige Bemerkungen zu machen.¹⁾ Bemerkenswert ist, daß in derselben nur das Produkt $V_0 L$ auftritt, also eine Vergrößerung des Gradienten in Übereinstimmung mit der üblichen Anschauung ebenso wirkt wie eine Verringerung des Druckes. Hier sind V_2 und V_1 klein gegen

1) Die experimentellen Unterlagen sind entnommen aus R. Seeliger, Handb. d. Rad. Bd. III (positive Säule).

$\nu_0 L$, so gibt eine Reihenentwicklung, daß J proportional ist $\frac{V_2 - V_1}{V_0 L}$, also proportional dem Anregungsbereich und dem Druck, umgekehrt proportional dem Gradienten. Die Abhängigkeit von der Stromdichte steckt außer natürlich in i_1 auch in V_0 , da dieser von der Stromdichte abhängt; man erkennt also generell nun eine Erklärung des Verhaltens mancher Frequenzen, in ihrer Intensität nicht proportional der Stromdichte zu steigen. Endlich ist es noch ganz interessant zuzusehen, unter welchen Bedingungen *cet. par.* die Intensität steigt mit steigendem $V_0 L$ oder umgekehrt. Bezeichnen wir $V_1/V_0 L$ mit ζ , $V_2/V_0 L$ mit η , so ist die Bedingung dafür, daß

$$(4) \quad \eta e^{-\eta} < \zeta \cdot e^{-\zeta}.$$

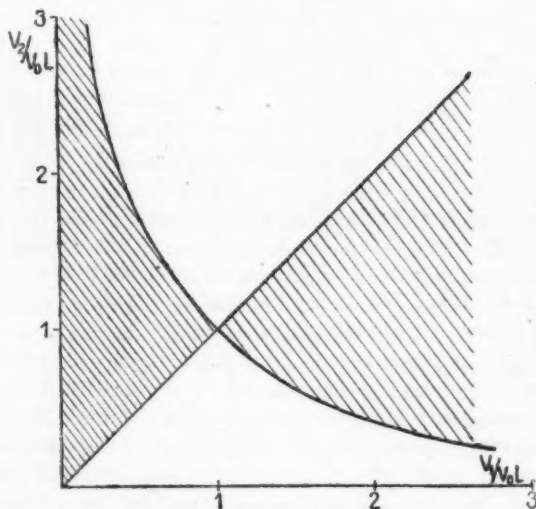


Fig. 2.

Die Lösung dieser transzendenten Gleichung ist gegeben in Fig. 2; für alle Wertepaare innerhalb des schraffierten Gebietes nimmt die Intensität zu mit abnehmendem $V_0 L$, für alle Wertepaare außerhalb dagegen ab. Zur Beurteilung der quantitativen Verhältnisse mögen dabei die folgenden Angaben dienen.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen ($4 \cdot \sqrt{2}$ · mittl. fr. Weglänge der Gasmoleküle) ist bei einem Druck von 1 mm Hg rund $5 \cdot 10^{-2}$ cm; das Anregungspotential V_1 ist von der Größenordnung 10 Volt. Damit man also in Fig. 2 sich auf der Abszissenachse bei Werten der Größenordnung 1 befindet, wo die Verhältnisse für die Auffindung von Verschiebungseffekten am günstigsten sind, müßte V_1 von der Größenordnung einiger Hundert Volt sein. Man wird also mit geringen Stromdichten (und eventuell bei tiefem Druck), vor allem aber in engen Röhren arbeiten müssen.

Als zweites Beispiel möchte ich die interessanten Beobachtungen an „künstlichen Dunkelräumen“ behandeln, die kürzlich Holm¹⁾ mitgeteilt hat; eine Kritik der von Holm im Zusammenhang damit durchgeführten Beweis des Dunkelraumes habe ich bereits kurz in der p. 625 zitierten Arbeit gegeben, so daß es sich hier nun umgekehrt darum handeln soll, die Holmschen Versuche mit Hilfe der Anregungsfunktion zu verstehen. Jedenfalls ist es von prinzipieller Bedeutung für die ganzen modernen Anschauungen über die Anregung der Lichtemission durch Elektronenstoß, ob man mit der Annahme allein auskommt, daß der Charakter des emittierten Lichtes nur abhängt von der Energie der stoßenden Elektronen oder ob man, wie dies Holm meint, außerdem noch andere Annahmen machen muß. Deshalb scheint es mir von Wichtigkeit zu sein, zu untersuchen, ob die von Holm beschriebenen Effekte durch die erstere Annahme allein nicht ihre Deutung finden können und ich glaube dies in der Tat durch eine Anwendung der Anregungsfunktion zeigen zu können. Wie gleich bemerkt sei, gehören die zu besprechenden Erscheinungen zu denen, welche in der bereits benutzten Bezeichnung mit dem Ende der Anregungsfunktion zusammenhängen.

Die Versuchsanordnung von Holm bestand aus einer Wehneltkathode K und drei Netzen N_1, N_2, N_3 in Richtung der Elektronenstrahlen im Abstand von $\frac{1}{2} - 1$ mittl. freie Elektronenweglängen. Wir wollen den auffallendsten der Holmschen Effekte herausgreifen, welcher auftrat z. B. für die Potentiale

1) R. Holm u. Th. Krüger, Phys. Zeitschr. 20. p. 1. 1919.

$K(0)$ N_1 (+ 10 Volt), N_2 (+ 20 Volt), N_3 (> + 100 Volt) und darin bestand, daß folgende Spektren emittiert wurden.¹⁾

	Zwischen N_2 und N_3	Hinter N_3 (und vor N_2)
Wasserstoff	Balmergerie stark Viellinienspektrum schwach Kontinuierl. Spektrum fehlt	Balmerserie Viellinienspektrum } stark Kontinuierl. Spektr. schwach
Stickstoff	Negative Banden stark Positive Banden fehlen	Negative Banden } stark Positive Banden

Das Wesentliche ist das Verschwinden bzw. die Schwächung gewisser Teilspektren zwischen N_2 und N_3 , wenn dort ein starkes Feld herrschte, ein Effekt, der sich nach Holm nicht erklären läßt durch die Energieverhältnisse allein, weil 1. hinter N_3 diese Schwächung wieder aufgehoben war, 2. weil die Begrenzung des „künstlichen Dunkelraumes“ ziemlich scharf durch die beiden Netze N_2 und N_3 gegeben war. Die Deutung scheint mir nun aber mit Hilfe der Anregungsfunktion verhältnismäßig einfach zu sein und keinerlei neue Annahmen zu erfordern, in folgender Weise:

a) Damit in dem Gebiet zwischen N_2 und N_3 die genannten Frequenzen geschwächt sind, muß dort die Energie der Elektronen zum größten Teil bereits bei Werten liegen, welche jenseits der offenbar steil abfallenden Anregungsfunktionen der fraglichen Frequenzen liegen; aus dem vorhergehenden geht jedenfalls hervor, daß gerade für die von Holm angeführten Frequenzen (Viellinien, kontinuierl. Spektrum, positive N -Banden), ein relativ steiler Abfall der A-F. anzunehmen ist, während die ungeschwächten Frequenzen (Balmerlinien, negative N -Banden) eine jedenfalls viel langsamer abfallende Anregungsfunktion haben. Die scharfe Grenze bei N_2 kommt dadurch zustande, daß das Feld zwischen N_2 und N_3 durchaus nicht homogen ist, sondern im Gegenteil der Abfall zum großen Teil an N_2 (der Kathode) liegt²⁾; dadurch erleiden alle durch N_2 hindurch-

1) Ich nehme aus dem von Holm mitgeteilten Material natürlich nur die Daten heraus, welche uns hier speziell interessieren und um deren Deutung es sich handelt.

2) Man vgl. etwa die Fig. 26. p. 91 bei J. J. Thomson, *Electr. through Gases*, 2 ed. Holm weist übrigens selbst mehrfach auf die Existenz merklicher Raumladungen zwischen den Netzen hin.

tretenden Elektronen "in einer relativ schmalen Schicht einen Energiesprung. Die Zahl der sekundär zwischen N_2 und N_3 gebildeten und dann mit geringer Energie nochmals stoßenden Elektronen ist klein, da der Abstand $N_2 N_3$ nur etwa $\frac{1}{2}$ freie Weglängen umfaßt.

b) In dem feldfreien Raum hinter N_3 haben zwar alle durchgehenden Elektronen eine Energie $\leq P_3$, dem Potential von N_3 . Dazu kommen nun aber noch alle sekundären, rückdiffundierten und reflektierten Elektronen usw., so daß wir dort ein diffuses Gewirr von Elektronenbahnen kleiner Energie über das primäre Strahlenbündel großer Energie überlagert haben. Die scharfe Grenze bei N_3 kommt dadurch zustande, daß diese diffusen Elektronen nun natürlich nicht durch den „Anodenfall“¹⁾ an N_3 hindurchdringen und in den Raum zwischen N_2 und N_3 hineinfliegen können. Der Potentialfall an N_3 ist zwar wesentlich kleiner als der an N_2 , genügt aber zur Abschirmung gerade der langsamen diffusen, hier in Betracht kommenden Elektronen.

Die Deutung ließe sich noch vielmehr ins Einzelne gehend durchführen, quantitativ gestalten und auch durch einige einfache Kontrollversuche direkt stützen; ich glaube aber, daß auch die auf das Prinzipielle gerichteten obigen kurzen Bemerkungen genügen werden.

Zum Schluß möchte ich nur noch auf einen Punkt hinweisen, in dem die im Vorhergehenden ausgeführten Bemerkungen unbedingt und generell einer Ergänzung bedürfen. Wir haben nämlich bisher die Rolle der positiven Ionen bei der Emissionsanregung vollkommen vernachlässigt. Es ist dies natürlich auch in Strenge erlaubt für alle die Fälle, in denen man es nur oder in der Hauptsache mit Anregung durch Elektronenstoß zu tun hat und es werden in diesen die über die Anregungsfunktion zusammengestellten Schlüsse auch nicht davon berührt. In vielen anderen Fällen dagegen, wozu z. B. gerade die positive Säule gehört, ist die totale Emission superponiert aus der hier behandelten und aus einer durch positive Ionen, so daß wir also erst einen Teil des Problems bewältigt haben.

1) Vgl. Anm. 2 auf vorhergehender Seite.

Bezüglich der positiven Ionen liegen nun bekanntlich die Verhältnisse nicht nur an sich außerordentlich viel komplizierter, da man es mit ruhender und mit bewegter Intensität zu tun hat, sondern es fehlt auch bisher noch so gut wie ganz an allem empirischen Material; man kennt weder das Anregungspotential noch irgend einen anderen Punkt im Verlauf der Anregungskurve. Eine der hier für die Elektronen gegebenen analoge Diskussion scheint mir deshalb vorerst nicht angebracht zu sein.

Greifswald, Phys. Inst. d. Universität, Mitte Juni 1919.

(Eingegangen 21. Juni 1919.)

3. Zur Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in Gasen; von Karl F. Herzfeld.

Einleitung.

Während die Behandlung von chemischen Gleichgewichten durch das Nernstsche Wärmetheorem und die Berechnung der chemischen Konstanten durch Sackur, Stern und Tetrod¹⁾ zu einem gewissen Abschluß²⁾ gekommen ist, fehlt diese Vollendung auf dem Gebiete der Reaktionsgeschwindigkeiten noch durchaus. Das liegt teilweise an der Theorie, für die ja ganz ebenso wie in der Statistik die Berechnung von Gleichgewichten viel leichter ist als diejenige der Geschwindigkeit, mit der sich das Gleichgewicht einstellt, da man hierzu eine genaue Kenntnis des Mechanismus braucht. Teilweise aber liegt es auch an den experimentellen Verhältnissen, denn bei Lösungen, bei denen zahlreiche Geschwindigkeitskonstanten gemessen sind, sind die Bedingungen durch die Mitwirkung des Lösungsmittels äußerst kompliziert, auch fehlt noch überhaupt eine abschließende Theorie der Flüssigkeiten. Nur bei Gasen wird man Einfachheit und Übersichtlichkeit erwarten. Hier aber gehen die Reaktionen häufig nur bei hohen Temperaturen mit merklicher Geschwindigkeit vor sich, was die Messung sehr erschwert und bei den wenigen gemessenen Fällen machen sich oft störende Einflüsse der Gefäßwände bemerkbar, so daß wir dann überhaupt keine homogene Gasreaktion haben, sondern eine durch Diffusionsgeschwindigkeiten und Adsorptionsgleichgewichte verschleierte Konstante messen. Immerhin sind einige wenige Fälle bekannt, die für die Theorie benützlich sind. Ein Umstand, der dabei gleich von vornherein

1) O. Sackur, Nernstfestschrift p. 405. 1912; Ann. d. Phys. 40. p. 67. 1913; O. Stern, Physik. Zeitschr. 14. p. 629. 1913; H. Tetrod^é Ann. d. Phys. 38. p. 434. 1912; 39. p. 255. 1912.

2) Vgl. etwa W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Halle 1918.

ins Auge springt, ist der große Temperaturkoeffizient. Die Geschwindigkeit steigt nämlich bei 10° Temperaturerhöhung um etwa das Doppelte. Schon Arrhenius hat bei Lösungen versucht, das so zu deuten, daß nicht alle Moleküle reaktionsfähig sind, sondern nur ein bestimmter „aktiver“ Bruchteil, dessen relative Menge mit der Temperatur rasch steigt.¹⁾ Ähnliche Annahmen machen Euler²⁾ und Kullgren³⁾, die die Ionen als aktiven Bestandteil ansehen. Doch ist diese Annahme mit der experimentellen Tatsache, nach denen Ionisation und chemische Aktivität durchaus nicht parallel gehen, heute nicht mehr in Einklang zu bringen. Eine Reihe von Formeln wurden in formaler Weise von van't Hoff, Berthelot, Kooy⁴⁾ angegeben, die einfach der Bedingung zu genügen haben, daß das Geschwindigkeitsverhältnis von Reaktion und Gegenreaktion, welches die Gleichgewichtskonstante gibt, mit der Reaktionsisochore in Einklang ist, ein Gedankengang, den wir später bei Trautz wieder begegnen werden. Kinetische Betrachtungen wurden von Natanson⁵⁾ und G. Jäger⁶⁾ schon früh auf die Berechnung von Gleichgewichtskonstanten angewandt, in ihren Formeln stecken implizite schon zahlreiche spätere kinetische Formeln für die Geschwindigkeitskonstante, ohne daß aber diese Anwendung, für die ja damals kein experimentelles Material vorlag, schon gemacht worden wäre.

Die erste ausführliche kinetische Formel für eine Reaktionsgeschwindigkeit erster Ordnung stammt von H. Goldschmidt⁷⁾, er macht die Annahme, daß alle Moleküle zerfallen, bei denen die kinetische Energie der Bestandteile einen gewissen Wert überschreitet.

Seine Formel unterscheidet sich von denen Krügers und Trautz dadurch, daß für ein bestimmtes Molekül die Zerfallsgeschwindigkeit *konstant gesetzt wird, wenn nur über-

1) Sv. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4. p. 226. 1888.

2) H. Euler, Zeitschr. f. phys. Chem. 36. p. 641. 1901.

3) C. Kullgren, Zeitschr. f. phys. Chem. 43. p. 703. 1903.

4) van't Hoff, Studien zur chem. Dynamik, Amsterdam 1896. p. 124; Berthelot, Ann. de chim. et de phys. 186. p. 110; Kooy, Zeitschr. f. phys. Chem. 12. p. 155. 1893.

5) L. Natanson, Wied. Ann. 38. p. 288. 1889.

6) G. Jäger, Wien. Ber. 100. p. 1182. 1891; 104. p. 671. 1895.

7) H. Goldschmidt, 10. p. 206. 1909.

haupt die Zerfallsbedingung erfüllt ist. Anwendungen werden keine gemacht. Die nächste Arbeit stammt von F. Krüger¹⁾, seine Betrachtungsweise ist ähnlich einer später von O. Stern²⁾ zur Berechnung des Dampfdrucks angewandten. Man denke sich das eine der im Molekül verbundenen Atome mit einer Wirkungssphäre umgeben, innerhalb deren das andere Atom freibeweglich ist (also mit derselben spezifischen Wärme wie ein freies). Ist es innerhalb der Wirkungssphäre, so gilt es als gebunden, sonst ist es frei. Dann berechnet er die Zahl derjenigen Atome, die *von innen* auf die Oberfläche der Wirkungssphäre mit einer Energie auftreffen, die zum Austritt genügt. Diese Zahl ist die Zahl der zerfallenen Moleküle. Verbindung tritt bei jedem Auftreffen von außen her ein. Auch hier liegen keine Zahlenrechnungen vor. Der große Temperaturkoeffizient für Reaktionen erster Ordnung folgt aus der Theorie, dagegen tritt die Temperatur in die Reaktion zweiter Ordnung nur durch den aus der Stoßzahl folgenden Faktor \sqrt{T} ein, was einem Temperaturkoeffizient von wenigen Prozent für 10 Grad entspricht. Zwar liegen Messungen über den Zusammentritt von Atomen noch nicht vor, doch sind die darauf bezüglichen Annahmen in allen späteren Theorien beibehalten.

Eine Arbeit von A. March³⁾ ist allgemeineren Inhalts. Er betrachtet die Teilchen im Phasenraum. Sie sollen dann aneinander gebunden sein, wenn die Differenz ihrer (allgemeinen) Koordinaten einen bestimmten Wert unterschreitet. Zerfall oder Verbindung findet also dann statt, wenn ein Phasenpunkt durch die entsprechende Grenzfläche im Phasenraum von innen nach außen bzw. umgekehrt durchtritt. Die Geschwindigkeit dieser Durchtritte wird durch die Geschwindigkeit, mit der sich die Energie mit der Zeit ändert, ausgedrückt. Auf spezielle Systeme werden die Überlegungen nicht angewendet.

In sehr zahlreichen Veröffentlichungen hat sich M. Trautz mit der Theorie der Gasreaktionsgeschwindigkeiten beschäftigt; seine Theorie hat seit 1909 eine starke Entwicklung durchgemacht. In seinen ersten Arbeiten⁴⁾ ging er folgendermaßen

1) F. Krüger, Gött. Nachr. 1908. p. 318.

2) O. Stern, Physik. Zeitschr. 14. p. 629. 1913.

3) A. March, Physik. Zeitschr. 18. p. 53. 1917.

4) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektroch. 15. p. 692. 1909; Zeitschr. f. phys. Chem. 66. p. 496. 1909.

vor: Man schreibe den Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten einer Gasreaktion in seiner vollständigen Form nach dem Nernstschen Wärmetheorem auf. Dann zerfällt die rechte Seite in eine Summe von Ausdrücken, die sich entweder auf die Anfangs- oder auf die Endstoffe beziehen (mit Ausnahme der Wärmetönung). Die linke Seite ist die Differenz der Logarithmen der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Nun stellt Trautz folgenden Satz auf: Im Beginne der Reaktion ist nur der Ausgangsstoff vorhanden, die Größen, die sich auf das Endprodukt beziehen, dürfen in der Reaktionsgeschwindigkeit daher nicht vorkommen, oder: prädisponierende Verwandtschaft gibt es nicht. Er ordnet daher die rechtsstehenden Größen eindeutig einer der beiden Geschwindigkeitskonstanten zu, auch die Wärmetönung muß in zwei Teile zerlegt werden, deren jeder sich nur auf den zugehörigen Ausgangsstoff bezieht. Sie werden als „Aktivierungswärmen“ gedeutet, als Energien, die zur Überführung in einen aktiven Zwischenstoff nötig sind. Als dieser aktive Zwischenstoff werden in der ersten Arbeit die freien Atome angenommen, ein Standpunkt, der jedoch schon in der nächsten Arbeit verlassen wird. Nun kann man ohne Widerspruch befürchten zu müssen, noch zu jeder Konstante gleiche Größen addieren, da diese ja bei der Differenzbildung herausfallen. Temperaturfunktionen zu addieren lehnt Trautz vorderhand ab, da hierzu kein Grund vorliege, dagegen muß aus dimensionellen Gründen eine Konstante α addiert werden. In der nächsten Arbeit¹⁾ wird die Annahme des primären Zerfalls in Atome aufgegeben und wird darauf hingewiesen, daß verschiedene Reaktionswege möglich sind, die verschiedenen Zwischenstoffen entsprechen. In einer weiteren²⁾ Arbeit werden die so auf formalem Wege erhaltenen Formeln auf Beispiele angewandt, für die Konstante α ergibt sich $\sim 10^{35}$. Eine folgende³⁾ Arbeit gibt eine Übersicht der bisherigen Theorie, der Zwischenstoff soll nur unmerkbar kurze Zeit existieren, die tatsächlich gefundene Reaktion ist eine Überlagerung aller auf verschiedenen Wegen vor sich gehenden, diejenige mit der kleinsten Aktivierungswärme überwiegt. Hier

1) Zeitschr. f. phys. Chem. 68, p. 295 u. 637. 1910.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 18, p. 513. 1912.

3) Zeitschr. f. Elektroch. 18, p. 908; Zeitschr. f. phys. Chem. 76, p. 129. 1911.

wird der Begriff der inneren Temperatur angewandt. Als nächste Stufe¹⁾ wird die Nitrosylbildung untersucht, die sich als dritter Ordnung erweist, die Konstante κ zeigt sich auch hier als von gleicher Größenordnung wie bei solchen zweiter Ordnung, womit die schon früher ausgesprochene Vermutung, sie bleibe von der Ordnung unabhängig, bestätigt erscheint. Trautz versucht nun seine bisher formal eingeführten Konstanten kinetisch zu deuten. Das geschieht versuchsweise²⁾ zuerst 1915, wo die Konstante κ als eine Art Stoßzahl angesprochen wird, allerdings nicht als die gewöhnliche kinetische, doch sehr bald darauf geht Trautz für Reaktionen zweiter Ordnung daran³⁾, seine Konstante mit der gewöhnlichen kinetischen Stoßzahl zu identifizieren und die Reaktionsgeschwindigkeit als Zahl der Zusammenstöße der aktiven Bestandteile zu

deuten, wobei der Bruchteil der aktiven Moleküle zu $e^{-\frac{q}{RT}}$ angegeben wird. Doch nun tritt eine Schwierigkeit auf, in die Reaktionsgeschwindigkeiten sind bei der Zerlegung die Integrale

über die spezifischen Wärmen $e^{-\int \frac{dT}{T}} \int e^{dt}$ hineingekommen, deren Deutung Schwierigkeiten macht, weil infolge ihres negativen Vorzeichens die Energie die Reaktion scheinbar hemmt und die Zahlwerte nicht zu stimmen scheinen. Die Flugenergien, die ja für das einzelne Teilchen nichts Individuelles sind, könnte man eventuell schon in der Ausgangsgleichung für das Gleichgewicht gegenseitig wegstreichen, nicht so aber die inneren Energien. Um diese Schwierigkeiten herumzukommen, scheint es sehr wahrscheinlich, daß auch die inneren Energien additiv sind, dann könnte man nämlich auch sie als nichtindividuelle Größen schon in der Ausgangsgleichung gegenseitig wegheben, und brauchte sie nicht in die Geschwindigkeitskonstanten aufzunehmen. Da nun außerdem in der kinetischen Größe nichts von der spezifischen Wärme steht, muß Trautz sie auch deshalb aus seiner formal erhaltenen Formel wegbringen. Bei der nichtindividuellen Flugenergie geht das durch Hinüberschieben in die Gegenreaktion erster Ordnung, ebenso macht die Einführung des nun von der Gastheorie ge-

1) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. 88, p. 285. 1914.

2) Zeitschr. f. Elektroch. 21, p. 121. 1915.

3) Ber. der Heidelberger Ak. Abt. A. 1915. 2. Abh.

forderten Faktors \sqrt{T} in beide keine Schwierigkeit, jedoch sind dadurch als Gegenreaktionen andere als erster oder zweiter Ordnung ausgeschlossen. Die Additivität wird nun aus den experimentellen Daten nachzuweisen versucht¹⁾, späterhin als angenähert gültig, nur bei gleichen Abweichungen von der Gasvollkommenheit als streng angesehen²⁾ und mit seiner Erklärung der Temperaturabhängigkeit spezifischer Wärmen durch Thermotropie³⁾ (Gleichgewicht verschiedener Moleküle, verschiedener spezifischer Wärme) in Zusammenhang gebracht. Inzwischen⁴⁾ wird der Satz von der Unmöglichkeit anderer Gegenreaktionen als solcher zweiter oder erster Ordnung dahin erweitert, daß Reaktionen von dritter oder höherer Ordnung überhaupt unmöglich und durch solche niederer mit überlagerten Gleichgewichten zu erklären sind. Dies wird kinetisch dadurch erklärt, daß Zusammenstöße von mehr als zwei Molekülen unendlich selten sind; ebenso das gleichzeitige Zerfallen in mehr als zwei Stücke (Stoßdauersatz). In einer anderen Arbeit⁵⁾ wird auch eine Formel für die Reaktion erster Ordnung abgeleitet, indem für ihren Eintritt Zusammenstöße der gebundenen Teilstücke in Moleküle maßgebend sein sollen. Für deren Berechnung wird eine Formel von Boltzmann für dichtgepackte Moleküle benützt.

In all diesen Arbeiten werden die Formeln eingehend mit den Messungsergebnissen sowohl für die Geschwindigkeitskonstanten, als auch für die Gleichgewichte verglichen, teilweise wird auch neues experimentelles Material beigebracht. Dadurch, daß in der Formel als einzige Unbekannte die Aktivierungswärme vorkommt, ist es möglich, aus einem einzigen Wert der Reaktionsgeschwindigkeit ihren Temperaturkoeffizienten oder umgekehrt zu berechnen, diesen Umstand benützt Trautz auch zur Voraussage noch nicht gemessener Größen. Die Übereinstimmung mit dem Experiment ist im allgemeinen sehr gut. In der ersten Hälfte 1917 ist also der Trautzsche Standpunkt kurz zusammengefaßt folgender: die Reaktion

1) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **93**, p. 177. 1915; **95**, p. 95. 1916.

2) Elster u. Geitel-Festschrift p. 333. 1915.

3) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **97**, p. 113. 127. 241. 1917.

4) Zeitschr. f. Elektroch. **22**, p. 104. 1916.

5) Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem. **96**, p. 1. 1916.

erster bzw. zweiter Ordnung erfolgt durch intra- bzw. intermolekulare Stöße von aktiven Zwischenstoffen, deren Gesamtmenge durch $e^{-\frac{g}{RT}}$ gegeben ist. Reaktionen höherer Ordnung existieren nicht. Um Übereinstimmung der thermodynamischen Formen mit den kinetischen und den Messungen zu erzielen, muß der Einfluß der inneren Energie herausfallen. Dazu wird die Additivität der spezifischen Wärmen $C_p - \frac{3}{2}R$ angenommen, doch wurde schon im Jahre 1915¹⁾ die andere Möglichkeit offen gelassen, daß die inneren spezifischen Wärmen praktisch durch eine in Reaktion und Gegenreaktion gemeinsam auftretende Funktion G kompensiert würden, wodurch zwar die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung, nicht aber die kinetische Deutung erreicht war. In den folgenden Arbeiten²⁾ wird nun nach Erkenntnis der Unmöglichkeit die strenge Additivität durchzuführen, die zweite eben erwähnte Möglichkeit aufgegriffen und als gemeinsame Funktion G das entsprechende Integral über die spezifische Wärme des Zwischenstoffes eingeführt, so daß in der Formel jetzt nur die Differenz der spezifischen Wärmen von inaktiven und aktiven Stoff stehen, wodurch der Zahlenwiderspruch wegfällt, die kinetische Deutung erfolgt dadurch, daß die beiden Integrale in den Faktor genommen werden, welcher den aktiven Bruchteil angibt. Eine weitere Untersuchung zeigt,³⁾ wie man durch Variieren der Bedingungen aus den Messungen die zur Erklärung der Reaktionen scheinbar höherer Ordnung nötigen Gleichgewichte erschließen kann (kinetische Analyse). Der Versuch, die von Bodenstein⁴⁾ gefundene Formel für die Bildung von Jodwasserstoff $H_2 + J_2 = 2 HJ$ im Gegensatz zur Bromwasserstoffbildung⁵⁾, die nach der Formel $H_2 + Br = H_2Br$ vor sich geht, auf den gleichen Vorgang wie bei Bromwasserstoff mit einem überlagerten Gleichgewicht zurückzuführen, scheint nach den in der vorliegenden Arbeit gegebenen Überlegungen (vgl. p. 665) nicht in Übereinstimmung mit den Tatsachen zu

1) Elster u. Geitel, *Festschrift*, I. c.

2) *Ber. d. Heidelberger Ak.* 1917. Abt. A. 3. Abh.; *Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem.* 102. p. 81. 1917.

3) *Zeitschr. f. allg. u. anorg. Chem.* 104. p. 164. 1918.

4) M. Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 29. p. 295. 1899.

5) M. Bodenstein u. S. C. Lind, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 57. p. 168. 1907.

sein. Schließlich¹⁾ wird die Reaktion $2\text{NO} + \text{O}_2$ untersucht und in Übereinstimmung mit der Theorie gefunden. Betrachten wir zusammenfassend den jetzigen Stand der Trautzschen Theorien, so ist er folgender: eine Reaktion zweiter Ordnung tritt dann ein, wenn die entsprechenden Teilchen zusammenstoßen und sich bei diesem Stoße in einen aktiven Zustand befinden. Die aktive Menge ist entsprechend der Thermodynamik gegeben durch

$$e^{-\frac{q}{RT}} e^{-\int \frac{dT}{T^2} \int (C_v - C_v^0) dT}$$

Mit diesem richtigen thermodynamischen Ansatz steht die Deutung von Trautz in Widerspruch, daß der aktive Zwischenstoff immer nur während Zeiten von der Größenordnung der Stoßdauer existieren soll. Ob der Zwischenstoff für alle Reaktionen, an denen ein gegebener Ausgangsstoff teilnehmen kann, der gleiche ist, ist nicht ersichtlich. Wie aus unseren Überlegungen hervorgehen wird, ist das nicht der Fall. Jedenfalls gestatten diese Annahmen die Vorausberechnung der absoluten Größe der Geschwindigkeit aus ihrem Temperaturkoeffizienten und umgekehrt. Für Reaktionen erster Ordnung sollen entsprechend intramolekulare Stöße maßgebend sein, doch scheinen mir unsere Vorstellungen auf diesem Gebiete noch zu schwanken, um begründete Schlüsse ziehen zu können. Stöße von mehr als 2 Molekülen treten nicht auf.

Reaktionen zweiter Ordnung.

Wir betrachten die Reaktion $A + B \rightarrow AB$. Damit die beiden Moleküle reagieren können, müssen sie zusammenstoßen. Die Zahl dieser Zusammenstöße in der Volumeneinheit ist nach der kinetischen Gastheorie

$$(1) \quad 2 s^2 N^2 \sqrt{\pi} \sqrt{2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} R T C_1 C_2 = Z C_1 C_2.$$

Hier bedeutet C_1, C_2 die Konzentrationen der Moleküle in Molen pro Kubikzentimeter, M_1, M_2 die Molekulargewichte, s den Abstand der Mittelpunkte beim Zusammenstoß. Diese Größe braucht von vornherein nicht mit der aus der inneren Reibung berechneten identisch zu sein, da die chemische Be-

1) M. Trautz, Zeitschr. f. Elektrochem. 25. p. 4. 1909.

einflussung schon etwas früher oder später eintreten kann, wie die aus der inneren Reibung errechnete rein mechanische. Diese Zahl der Zusammenstöße ist gleichzeitig die Maximalzahl der umgesetzten Moleküle. Auch eine noch so große positive Wärmetönung der Reaktion wird die Zahl der Zusammenstöße nicht merklich vermehren, da die in Betracht kommenden Kräfte sich nicht auf Entfernungen erstrecken, die groß gegen den Moleküldurchmesser sind. Dagegen werden im allgemeinen durchaus nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen.

Erstens ist es möglich, daß für das Zustandekommen einer Verbindung der Moleküle geometrische Bedingungen vorliegen, etwa so, daß die einzelnen Moleküle „empfindliche Bezirke“ besitzen und nur beim Zusammentreffen solcher empfindlicher Bezirke die Reaktion eintreten kann. Haben diese Bezirke die Öffnungswinkel ϑ_1, ϑ_2 so ist die Zahl der Zusammenstöße mit $\frac{\vartheta_1 \vartheta_2}{16 \pi^2}$ zu multiplizieren. Dieser „sterische Faktor“ wird im allgemeinen eine Zahl von der Größenordnung 1 (natürlich kleiner als 1) sein und ist temperaturunabhängig. Doch spricht der Zusammenhang dieser empfindlichen Bezirke mit dem Nernstschen Wärmetheorem vielleicht dafür, daß wenigstens bei freien Atomen der Faktor 1 ist.

Aber auch abgesehen von diesen rein geometrischen Bedingungen zeigt es sich, daß durchaus nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen, der Bruchteil derjenigen die dazu führt, ist stark temperaturabhängig. Man kann das so ausdrücken, daß als Vorbedingung der Reaktion nötig ist, daß die zusammenstoßenden Moleküle sich in einem „aktiven Zustand“ befinden. Dieser aktive Zustand kann entweder dadurch bedingt sein, daß die innere Energie einen bestimmten Wert hat, dann ist die Zahl der aktiven Moleküle proportional

$$(2) \quad A e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Dabei ist die Größe A nach der Quantentheorie dann temperaturunabhängig und von der Größenordnung 1, wenn sowohl im aktiven als auch im Normalzustand der Moleküle praktisch nur ein Quantenzustand vorkommt. Sonst ist A im allgemeinen

von der Temperatur abhängig.¹⁾ Die Größe q ist dann die innere Energiedifferenz des aktiven Zustandes gegen den normalen.

Zweitens kann es auch nötig sein, daß die Bewegung der Moleküle gegeneinander einen gewissen Betrag überschreitet. Es muß entweder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit g über einer gewissen Grenze liegen, oder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit in der Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte. Im ersten Fall ist der Bruchteil der Zusammenstöße der der Bedingung genügt:²⁾

$$(3) \quad \left(1 + \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}\right) e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}},$$

wo g diese minimale Relativgeschwindigkeit ist, im zweiten Falle ist er

$$(4) \quad e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}},$$

wo

$$E = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2}$$

die entsprechende kinetische Energie bedeutet. Es ist selbstverständlich, daß es in beiden Fällen immer nur auf die Bewegung bezogen auf den gemeinsamen Schwerpunkt ankommt.

Um die Verhältnisse genauer zu betrachten, wollen wir die vorkommenden Reaktionen in Klassen teilen und jene Reaktionen ausschließen, bei denen die Wärmetönung nicht so

groß gegen $R T$ ist, daß man $e^{-\frac{q}{R T}}$ gegen 1 vernachlässigen kann. Sonst kann es nämlich vorkommen, daß auch Moleküle, deren Energie über einer gewissen Grenze liegt, nicht reagieren.

1) Bezeichnen wir nämlich die „aktiven“ Quantenzustände, deren Energie $A_m' \geq q$ sein muß, mit einem Strich, so ist der Bruchteil der aktiven Moleküle

$$\frac{\sum_{A_m' \geq q} p_m' e^{-\frac{A_m'}{R T}}}{\sum_0^{\infty} p_m e^{-\frac{A_m}{R T}}} = e^{-\frac{q}{R T}} \frac{\sum_{A_m' \geq q} p_m' e^{-\frac{q - A_m'}{R T}}}{\sum_0^{\infty} p_m e^{-\frac{A_m}{R T}}}.$$

p ist das „Gewicht“ des Zustandes.

2) Vgl. etwa C. Maxwell, Ges. Abh. I. p. 385; P. Langevin u. J. J. Rey, Le Radium 10. p. 142. 1913.

Diese Beschränkung wird auch sonst bei kinetischen und thermodynamischen Ableitungen gemacht, so z. B. wenn bei der spezifischen Wärme fester Körper bis zur Energie unendlich summiert wird.

Für die weitere Betrachtung erweist es sich als nützlich, den Begriff der *Hemmung* einzuführen, d. h. den Umstand, daß das einzelne reaktionsfähige Gebilde nicht frei reagieren kann, ohne vorher unter Arbeitsleistung eine schon bestehende Bindung aufzuheben. Es erweist sich als entscheidend für den Eintritt einer Reaktion, ob bei der Reaktion eine oder zwei Hemmungen vorhanden sind, d. h. ob von den reagierenden Teilchen eines von vornherein frei und nur das andere gebunden ist oder ob erst beide sich aus alten Bindungen lösen müssen. (Beispiel für den ersten Fall: $H_2 + Br$, für den zweiten: $H_2 + J_2$). Dann erhalten wir folgende Einteilung:

I. Exotherme Reaktionen (unter Wärmeentwicklung).

Bezeichnung	Beispiel	Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei $2 Br \rightarrow Br_2$	Bei jedem ¹⁾ Zusammenstoß
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	Bei jedem ¹⁾ Zusammenstoß
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden $H_2 + J_2 \rightarrow 2 HJ$	Bei einem Bruchteil der Stöße

II. Endotherme Reaktionen (unter Wärmebindung).

Bezeichnung	Beispiel	Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei	?
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden $H_2 + Br \rightarrow HBr + H$	Bei einem Bruchteil der Stöße
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden	?

Die Annahme Ia ist von Krüger²⁾ und Trautz³⁾ eingeführt worden und wenn sie auch gerade infolge der großen Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen sich an der Er-

1) „Ein jeder Zusammenstoß“ bedeutet, daß der Bruchteil temperaturunabhängig ist, doch kann er durch den sterischen Faktor < 1 werden.

2) F. Krüger, l. c.

3) M. Trautz, l. c. 1909.

von der Temperatur abhängig.¹⁾ Die Größe q ist dann die innere Energiedifferenz des aktiven Zustandes gegen den normalen.

Zweitens kann es auch nötig sein, daß die Bewegung der Moleküle gegeneinander einen gewissen Betrag überschreitet. Es muß entweder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit g über einer gewissen Grenze liegen, oder die gegenseitige Relativgeschwindigkeit in der Richtung der Verbindungslinie der Mittelpunkte. Im ersten Fall ist der Bruchteil der Zusammenstöße der der Bedingung genügt:²⁾

$$(3) \quad \left(1 + \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}\right) e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}},$$

wo g diese minimale Relativgeschwindigkeit ist, im zweiten Falle ist er

$$(4) \quad e^{-\frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2 R T}},$$

wo

$$E = \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2} \frac{g^2}{2}$$

die entsprechende kinetische Energie bedeutet. Es ist selbstverständlich, daß es in beiden Fällen immer nur auf die Bewegung bezogen auf den gemeinsamen Schwerpunkt ankommt.

Um die Verhältnisse genauer zu betrachten, wollen wir die vorkommenden Reaktionen in Klassen teilen und jene Reaktionen ausschließen, bei denen die Wärmetönung nicht so groß gegen $R T$ ist, daß man $e^{-\frac{q}{R T}}$ gegen 1 vernachlässigen kann. Sonst kann es nämlich vorkommen, daß auch Moleküle, deren Energie über einer gewissen Grenze liegt, nicht reagieren.

1) Bezeichnen wir nämlich die „aktiven“ Quantenzustände, deren Energie $A_m' \geq q$ sein muß, mit einem Strich, so ist der Bruchteil der aktiven Moleküle

$$\frac{\sum_{A_m' \geq q} p_m' e^{-\frac{A_m'}{R T}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{R T}}} = e^{-\frac{q}{R T}} \frac{\sum_{A_m' \geq q} p_m' e^{-\frac{q - A_m'}{R T}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{A_m}{R T}}}.$$

p ist das „Gewicht“ des Zustandes.

2) Vgl. etwa C. Maxwell, Ges. Abh. I. p. 385; P. Langevin u. J. J. Rey, Le Radium 10. p. 142. 1913.

Diese Beschränkung wird auch sonst bei kinetischen und thermodynamischen Ableitungen gemacht, so z. B. wenn bei der spezifischen Wärme fester Körper bis zur Energie unendlich summiert wird.

Für die weitere Betrachtung erweist es sich als nützlich, den Begriff der *Hemmung* einzuführen, d. h. den Umstand, daß das einzelne reaktionsfähige Gebilde nicht frei reagieren kann, ohne vorher unter Arbeitsleistung eine schon bestehende Bindung aufzuheben. Es erweist sich als entscheidend für den Eintritt einer Reaktion, ob bei der Reaktion eine oder zwei Hemmungen vorhanden sind, d. h. ob von den reagierenden Teilchen eines von vornherein frei und nur das andere gebunden ist oder ob erst beide sich aus alten Bindungen lösen müssen. (Beispiel für den ersten Fall: $H_2 + Br$, für den zweiten: $H_2 + J_2$). Dann erhalten wir folgende Einteilung:

I. Exotherme Reaktionen (unter Wärmeentwicklung).

Bezeichnung	Beispiel	Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei $2 Br \rightarrow Br_2$	Bei jedem ¹⁾ Zusammenstoß
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$	Bei jedem ¹⁾ Zusammenstoß
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden $H_2 + J_2 \rightarrow 2 HJ$	Bei einem Bruchteil der Stöße

II. Endotherme Reaktionen (unter Wärmebindung).

Bezeichnung	Beispiel	Reaktion erfolgt
a) Ohne Hemmung	Beide Atome frei	?
b) Eine Hemmung	Ein Atom frei, das andere gebunden $H_2 + Br \rightarrow HBr + H$	Bei einem Bruchteil der Stöße
c) Zwei Hemmungen	Beide Atome gebunden	?

Die Annahme Ia ist von Krüger²⁾ und Trautz³⁾ eingeführt worden und wenn sie auch gerade infolge der großen Geschwindigkeit der betreffenden Reaktionen sich an der Er-

1) „Ein jeder Zusammenstoß“ bedeutet, daß der Bruchteil temperaturunabhängig ist, doch kann er durch den sterischen Faktor < 1 werden.

2) F. Krüger, l. c.

3) M. Trautz, l. c. 1909.

fahrung noch nicht hat prüfen lassen, so wird man kaum an ihr zweifeln. Die Annahme Ib stammt von Nernst¹⁾, auch für sie liegt keine unmittelbare Prüfung vor, doch bewähren sich ihre Folgerungen (HCl-Bildung) durchwegs. Der Fall Ic ist sehr interessant, besonders im Vergleiche mit Ib. Trotzdem die Reaktion unter Wärmeentwicklung vor sich geht, führt durchaus nicht jeder Zusammenstoß zur Verbindung (wie aus den Messungen an der Jodwasserstoffbildung folgt). Wenn dagegen wenigstens ein Atom von vornherein frei ist, so ist es imstande, das andere unter der Arbeitsleistung aus seiner alten Bildung zu reißen, da bei der Neubindung die gewonnene Arbeit größer ist. Ähnlich werden sich die Verhältnisse im Fall IIb zeigen, hier kann die Losreißung stattfinden, wenn die kinetische Energie + der bei der Neubildung gewonnenen Arbeit größer ist als die zum Herausreißen aus der alten Bindung nötige Arbeit. Im Fall Ic genügt das nicht, wie das später behandelte Beispiel der Jodwasserstoffbildung zeigt.

Die Reaktion erster Ordnung.

Für eine Reaktion erster Ordnung, den Zerfall eines Moleküls $A B$ in Atome A und B , können wir von vornherein keine Formeln angeben, da hier jedenfalls uns noch unbekannte Quantengesetze maßgebend sind, sondern wir müssen aus der Gleichgewichtsformel und der vorher abgeleiteten Formel für die Gegenreaktion zweiter Ordnung (Zusammentritt der Atome zum Molekül) die Gleichung ableiten. Die Gleichgewichtsformel lautet:²⁾

$$(5) \frac{C_A C_B}{C_{AB}} = \frac{1}{4 d^3} \sqrt{\frac{2 M_A M_B}{M_A + M_B}} \sqrt{\frac{R T}{\pi}} \frac{1}{N^2 h} \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{R T}}\right) e^{-\frac{Q}{R T}} = K.$$

Hier ist d der Abstand der Atomschwerpunkte im Molekül, ν die Schwingungszahl der Atome gegeneinander, das Temperaturgebiet ein solches, daß auf die Rotationsfreiheitsgrade die volle spezifische Wärme R entfällt, also die spezifische Wärme des Moleküls

$$\frac{5}{2} R + R \frac{d}{dt} \frac{\frac{h \nu}{k}}{e^{\frac{h \nu}{k T}} - 1}$$

beträgt. Die Zahl der wirksamen Zusammenstöße ist

1) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. 24. p. 338. 1918.

2) O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 497. 1913.

$$(6) \quad 2 s^2 \sqrt{\pi} N^2 \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} 2 R T C_A C_B,$$

so daß die Geschwindigkeitskonstante der Gegenreaktion

$$(7) \quad k_2 = 2 s^2 \sqrt{\pi} N \sqrt{\frac{M_A + M_B}{M_A M_B}} 2 R T$$

wird. Daraus erhält man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion erster Ordnung zu

$$(8) \quad k_1 = k_2 K = \frac{s^2}{d^2} \frac{R T}{N h} \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}} \right) e^{-\frac{Q}{R T}},$$

d. h. es zerfallen pro Zeiteinheit

$$N \frac{s^2}{d^2} \frac{k T}{h} \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}} \right) e^{-\frac{Q}{R T}}$$

Moleküle. Setzen wir $s = d$, d. h. nehmen wir an, daß für die chemische Bindung derjenige Abstand der Atommittelpunkte maßgebend ist, in dem sich in gebundenem Zustand die Schwerpunkte befinden, so stehen in der Formel nur mehr die Wärmetönung und die Schwingungszahl als individuelle Konstante. Nun ist nach der Quantentheorie der Bruchteil P_n der Moleküle deren Schwingungsenergie gleich der Wärmetönung beim absoluten Nullpunkt Q ist

$$P_n = \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{k T}} \right) e^{-\frac{Q}{R T}},$$

wir können also der Formel auch folgende übersichtliche Gestalt geben

$$\frac{k T}{h} N P_n = \frac{k T}{h \nu} \cdot \nu N P_n.$$

Es wäre nun sehr wichtig, eine Deutung für diese Formel zu finden, da man aus ihrer einfachen Gestalt die Vermutung ziehen könnte, daß sie für alle monomolekularen Vorgänge nicht nur für Zerfälle gelten könnte, also etwa auch für Übergänge von einem Quantenzustand in den anderen, womit zugleich eine Emissionsformel gefunden wäre. Leider ist mir eine Deutung nicht gelungen. Würde der Faktor $k T / h \nu$ nicht dastehen, dann hätten wir einfach einen radioaktiven Zerfall vor uns (wie es Einstein vermutet hat).¹⁾ Es würde jedes

1) A. Einstein, Physik. Zeitschr. 18, p. 121. 1917; Verh. d. Deutsch. phys. Ges. 18, p. 318. 1916.

Molekül ohne äußere Veranlassung zerfallen. Die mittlere Lebensdauer wäre $1/\nu$, was ja recht einleuchtend ist. Das geht nun infolge des Faktors T nicht. Versucht man diesen als Einfluß der äußeren Strahlung zu deuten, indem man die Zerfallswahrscheinlichkeit proportional¹⁾

$$\int_0^{\infty} e \cdot f(\nu) d\nu$$

setzt, also eine Einwirkung von Strahlung anderer als der Eigenfrequenz mit einer zu $f(\nu)$ proportionalen Wirkung annimmt, so kommt man damit auch nicht zum Ziel, da dann die Integrale nicht konvergieren. Auch der Vergleich unserer Formeln mit der nach der zweiten Planckschen Theorie berechneten Zahl der Resonatoren, die in der Zeiteinheit einen gewissen Energiewert passieren, führt zu keiner Übereinstimmung, was man schon daraus ersieht, daß bei Planck in den Koeffizienten noch die Massen und Ladungen stehen.²⁾ Schließlich nützt auch die Annahme nichts, daß die angewendete Gleichung für die Reaktion zweiter Ordnung falsch ist, denn nimmt man an, daß nicht alle Zusammenstöße zur Verbindung führen, sondern nur jene, deren Energie ein gewisses Maß unterschreitet, und entwickelt das Resultat für hohe Temperatur, so kann man damit zu einem Faktor T kommen, aber für das Temperaturgebiet, wo die Entwicklung nicht mehr zulässig ist, d. h. wo der Bruch Grenzenenergie/ RT nicht mehr klein gegen Eins ist, gelten unsere Formeln ja ebenfalls und die Schwierigkeit ist wieder da.

Zu einer Prüfung an der Erfahrung fehlen die experimentellen Tatsachen.

Die Bromwasserstoffbildung.

Diese Reaktion ist von Bodenstein und Lind³⁾ sehr sorgfältig in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur gemessen. Das Resultat ihrer Messungen bringen sie in die Formel⁴⁾

1) A. Einstein, l. c.

2) M. Planck, Berl. Ber. p. 512. 1915.

3) M. Bodenstein u. S. C. Lind, Zeitschr. f. physik. Chem. 57. p. 168. 1907.

4) l. c. p. 180. Hier in etwas anderer Form geschrieben.

$$(11) \quad \frac{dC_3}{dt} = k \frac{C_1 \sqrt{C_2}}{1 + \frac{C_1}{5C_2}},$$

wo der Index 1 sich auf Wasserstoff, der Index 2 auf Brom, 3 auf Bromwasserstoff bezieht. Die Wurzel, unter der die Konzentration des Broms in die Formel eingeht, wird von den Autoren so gedeutet, daß dasjenige, was an der Reaktion teilnimmt, die freien Bromatome sind, deren Gleichgewicht mit dem Brommoleküle durch eine Formel von der Form

$$(12) \quad \frac{C_A^2}{C_2} = K$$

gegeben ist. Die Zeit brauchende Reaktion wird als $H_2 + Br = H_2Br$ angenommen. Der Nenner in der Formel bringt einen bisher unerklärten hemmenden Einfluß des gebildeten Bromwasserstoffs (der natürlich auch bei absichtlich zugesetztem HBr eintritt) zum Ausdruck. Diese Hemmung übt außer Bromwasserstoff, soweit bekannt, nur noch Jod aus. Die Geschwindigkeitskonstante k geben Bodenstein und Lind umgerechnet auf unsere Einheiten Mol pro Kubikzentimeter und Sekunde folgendermaßen an:¹⁾

Absolute Temperatur	k
574,4	0,0422
550,6	0,00766
524,5	0,00131
498,8	0,000156

Die Formel für das Gleichgewicht zwischen Bromatomen und Brommolekülen lautet²⁾

$$(13) \quad \frac{C_A^2}{C_2} = \frac{\sqrt{M_1 RT}}{4 \sqrt{\pi N^2 h}} \frac{1}{d_1^3} e^{-\frac{Q}{RT}} \cdot \varphi \quad \varphi = 1 - e^{-\frac{763}{T}}$$

Hier ist als spezifische Wärme des Bromdampfes

$$\frac{5}{2} R + \frac{d}{dT} \frac{R \frac{763}{k}}{e^{\frac{763}{T}} - 1}$$

1) Nach K. Jellinek, Phys. Chemie der Gasreaktionen. Leipzig 1913. p. 736.

2) Vgl. O. Stern, Ann. d. Phys. 44. p. 497. 1914; d , ist der Abstand der Atomschwerpunkte, M_1 das Atomgewicht des Broms, für φ ist der dort gegebene Wert von Jod benützt.

benützt. Da die Dissoziationswärme des Broms 46,000 Cal. beträgt, läßt sich aus (13) die Konzentration C_A der Bromatome berechnen und man kann sich leicht beim Vergleich mit den Messungen überzeugen, daß nur ein Bruchteil aller Stöße zur Vereinigung führt. Wir setzen also als Reaktionsgleichung die Formel an

$$(14) \left\{ \begin{aligned} \frac{dC_2}{dt} &= \frac{s^2}{d_2} \sqrt{2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \sqrt[4]{M_2 \pi} (RT)^{3/4} \frac{\sqrt{q}}{\sqrt{h}} e^{-\frac{\frac{Q}{2} + q}{RT}} C_1 \sqrt{C_2} \\ &= \sqrt{q} B T^{3/4} e^{-\frac{\frac{Q}{2} + q}{RT}} C_1 \sqrt{C_2}. \end{aligned} \right.$$

$e^{-\frac{q}{RT}}$ bedeutet nach p. 643 u. 644 den Bruchteil der Stöße, die erfolgreich sind. A und der sterische Faktor sind gleich 1 gesetzt. Wir rechnen nun nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte B und $q + Q/2$ aus und finden für Log. B 11,51 mit einem mittleren Fehler von 0,19, für $q/4,571$ 3560 mit einem mittleren Fehler von 350, das bedeutet q 16300 \pm 1600 Cal. Für die mit diesen Werten berechneten Geschwindigkeitskonstanten findet man

Absolute Temperatur	Log. $k_{\text{gem.}}$	Log. $k_{\text{ber.}}$	Differenz
574,4	0,625—2	0,55—2	0,07
550,6	0,884—3	0,90—3	—0,02
524,5	0,117—3	0,12—3	0
498,8	0,193—4	0,26—4	—0,07

Die Annahme des temperaturunabhängigen A hat sich also bewährt, der schwache Gang der Konstanten rührt jedenfalls von nicht genügend berücksichtigten inneren spezifischen Wärmen her.

Suchen wir nun den Wert der Konstanten

$$B = \frac{s^2}{d_2} \sqrt{2 \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}} \sqrt[4]{\pi M_2} R^{1/4} \frac{1}{\sqrt{h}}$$

1) Wir betrachten hier also die Zentralgeschwindigkeit als das Entscheidende. Im andern p. 644 erwähnten Fall (3) tritt statt B

$$B \left(1 + \frac{q}{RT} \right)$$

auf. Ähnliche Berechnung unter Vernachlässigung von 1 neben q/RT ergibt mit den gleichen Fehlern wie oben Log. $B = 10,747$, $q/4,571 = 3800$, $q = 17390$ Cal.

theoretisch zu berechnen, so finden wir

$\frac{3}{2} \lg R$	0,68970 + 5
$\frac{1}{4} \lg \pi$	0,12429
$\frac{1}{2} \lg 2 \frac{M_1 + M_2}{M_1}$	0,95521
$\lg \frac{s^2}{d^2}^1)$	0,32763 - 8
$-\frac{1}{4} \lg M_2$	- 0,47490
$-\frac{1}{2} \lg h$	- 0,90795 + 14
	<hr/> 11,71398

Dazu kommt aus später angeführten Gründen ein Faktor 2, also $\lg B = 12,01501$. Das gibt für $\frac{B_{\text{gem.}}}{B_{\text{ber.}}} = 0,31.^2)$ Die Abweichung können wir auf ungenaue Werte der Moleküldurchmesser oder auch auf den sterischen Faktor schieben, zu einer Entscheidung reicht die Genauigkeit nicht aus.

Welche Deutung haben wir der Energie q zu geben, d. h. welche Bedingungen müssen die stoßenden Teilchen erfüllen? Für den Fall, daß die innere Energie vorgeschrieben sein sollte, sind zwei Möglichkeiten vorhanden. Es könnte jedes Wasserstoffmolekül wirksam sein, dagegen für das Bromatom ein bestimmter Zustand nötig. Dies scheint sehr unwahrscheinlich, da Ionisation, an die man eventuell denken könnte, nach allen Erfahrungen ausgeschlossen ist. Dann könnte jedes Bromatom wirksam sein, während der innere Zustand des Wasserstoffmoleküls vorgeschrieben wäre. Doch widerspricht dies den (später zu besprechenden) Bedingungen für das Gleichgewicht. Die Betrachtung dieses Gleichgewichts für die verschiedenen Reaktionswege schreibt nämlich für das Verhältnis von Paaren von Geschwindigkeitskonstanten bestimmte Werte vor. Es muß ja die Differenz der „Aktivierungswärmen“ bei Reaktion und Gegenreaktion gleich sein der Wärmetönung. Wir nehmen nun zwei solche Paare her. Ist der Wert der notwendigen inneren Energie beim Wasserstoffmolekül für die Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$ gleich A_n , beim Bromwasserstoffmolekül für die Reaktion $\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ gleich B_n (welche Werte nach der Quantentheorie nur aus der für das

1) $s = (0,95 + 1,87) \cdot 10^{-8}$ cm, $d = 2 \cdot 1,87 \cdot 10^{-8}$ cm nach Sackur, l. c.

2) In dem Anm. 1 der vorigen Seite erwähnten Fall 0,054.

Molekül vorgegebenen Reihe von Energiewerten gewählt werden dürfen), so müßte nach Gleichung (26) auf p. 659 sein:¹⁾

$$-2(B_n - A_n) + Br_2 - H_2 = -2HBr + Br_2 + H_2$$

$$A_n - B_n = H_2 - HBr$$

wo die chemischen Symbole für die Bildungswärme aus den Atomen stehen. Entsprechend seien die Werte für die Reaktionen $HBr + Br \rightarrow Br_2 + H$ gleich B'_n , für $Br_2 + H \rightarrow HBr + Br$ gleich C_n

$$-2(B'_n - C_n) + H_2 - Br_2 = -2HBr + Br_2 + H_2$$

$$C_n - B'_n = Br_2 - HBr$$

das hieße, wenn U und V zwei noch unbekannte Wärmemengen sind

$$A_n = H_2 - U \quad B_n = HBr - U$$

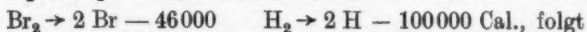
$$C_n = Br_2 - V \quad B'_n = HBr - V,$$

da die A für H_2 , die B für HBr charakteristisch sind. Nun folgen aus den gemessenen Werten für die spezifischen Wärmen für A_n und B_n ungefähr gleichgroße Werte von der Ordnung $n \cdot 12,000$ Cal., wenn man die Rotationen der Moleküle nicht für das Maßgebende hält, was sehr unwahrscheinlich wäre. Da sich aber aus den Reaktionsgeschwindigkeiten A_n zu ungefähr 15,000 Cal., aus den Wärmetönungen $A_n - B_n$ zu ungefähr ebensoviel ergibt, müßte A_n gleich A_1 , B_n gleich 0 sein, d. h. U gleich der Bildungswärme des Bromwasserstoffmoleküls aus den Atomen, was sehr unwahrscheinlich ist. Auch kann U nicht = V sein²⁾, also nicht universell, dann ist aber die Gleichheit des Subtrahenten bei A_n und B_n unverstänlich. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die Bedingungen für einen erfolgreichen Zusammenstoß sich auf die kinetische Energie beziehen, und da führt die einfachste Annahme gleich zu einer guten Übereinstimmung mit der Erfahrung. Wir wollen annehmen, daß dann Reaktion eintritt, wenn die kinetische Energie + der Bildungswärme von HBr ausreicht, um das Wasserstoffmolekül in seine Atome zu zerlegen. Es muß also die kinetische Energie so groß sein, daß beim Stoß das Wasserstoffmolekül zertrümmert wird, doch hilft die Anziehung des freien Bromatoms auf ein Wasser-

1) Dabei ist es, wie eine genauere Überlegung zeigt, gleichgültig, ob die hingeschriebenen Reaktionen direkt oder über einen Zwischenstoff gehen.

2) Es muß $B_n < B'_n$ sein, da B_n zu einer exothermen, B'_n zu einer endothermen Reaktion gehört.

stoffatom mit, so daß nicht die ganze Zertrümmerungsarbeit von der kinetischen Energie aufgebracht werden muß, sondern nur die Differenz gegen die gewonnene Arbeit bei der Neubildung. Nun lassen sich allerdings diese Wärmetönungen deshalb nicht genau berechnen, weil die Arbeit bei der Dissoziation des Wasserstoffmoleküls nicht genau bekannt ist. Das Bohrsche Modell gibt bekanntlich einen mit der Erfahrung nicht in Einklang zu bringenden Wert, Langmuir¹⁾ hat in seiner ersten experimentellen Arbeit 130000 Cal. gefunden, in seiner zweiten 84000 Cal. Nernst²⁾ rechnet mit 100000, diesen Wert wollen wir vorderhand benutzen. Aus der Gleichung



$\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} - 85000 \text{ Cal.}$ für die oben gesuchte Differenz also 85000 weniger 100000 = 15000.

Das stimmt mit unserem Wert befriedigend überein. Es wäre also

$$q = -\text{HBr} + \text{H}_2$$

wo die chemischen Symbole die entsprechenden Bildungswärmen aus den Atomen bedeuten und die allein in unsere Messungen eingehende Größe $q + Q/2$ wird

$$(14) \left\{ \begin{aligned} q + \frac{Q}{2} &= -\text{HBr} + \text{H}_2 + \frac{\text{Br}_2}{2} = -\frac{(2 \text{HBr}) + \text{H}_2 + \text{Br}_2}{2} \\ &+ \text{H}_2 + \frac{\text{Br}_2}{2} = \frac{\text{H}_2}{2} - \frac{(2 \text{HBr})}{2}, \end{aligned} \right.$$

wobei (HBr) jetzt die oben angeführte Bildungswärme aus den Molekülen = 24000 Cal. bedeutet. Die Zersetzungswärme des Broms ist also vollständig herausgefallen. Wir können nun umgekehrt aus unserem Werte von $q + Q/2$ einen genauen Wert der Zersetzungswärme vom Wasserstoff ableiten und finden damit 109000 Cal.³⁾ mit einem mittleren Fehler von 3100 Cal. Wir sehen also, daß die Reaktionsgleichung $\text{H}_2 + \text{Br} = \text{HBr} + \text{H}$ ist, so daß wir keine Verbindung H_2Br brauchen.

1) J. Langmuir, Journ. Am. Chem. Soc. **34**, p. 860. 1912; **37**, p. 417. 1915; Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, p. 217. 1917.

2) W. Nernst, Die Grundlagen des neuen Wärmesatzes. Halle 1918. p. 133; nach T. Isnardi, Zeitschr. f. Elektrochem. **21**, p. 405. 1915.

3) Nach p. 640, Anm. 1 105200.

Wir hatten bisher so gerechnet, als ob die Bromatome in der Zahl vorhanden wären, wie sie sich aus der Gleichgewichtsbedingung mit dem Brommolekülen ergibt. Dazu ist nötig, daß die Zahl der Bromatome, die durch den Prozeß der Bromwasserstoffbildung abgesaugt wird, klein ist gegenüber der Zahl derjenigen, die in der gleichen Zeit aus Brommolekülen nacherzeugt werden, die Zahl der abgesaugten ist gleich

$$Ze^{-\frac{q}{RT}} C_1 C_A,$$

wo Z die Stoßzahl bedeutet. Da die Zahl der neuerzeugten im Gleichgewicht gleich der Zahl der durch Zusammenstöße der Bromatome untereinander wieder zu Molekülen sich vereinigenden ist, setzen wir sie gleich $Z C_{A0}^2$ wo C_{A0} die Gleichgewichtskonzentration der Bromatome bedeutet. Nun kann man leicht nachrechnen daß das Verhältnis der Zahl der abgesaugten zu der der neuerzeugten größer als 1 ist, so daß die Grundlagen unserer Rechnung nicht stimmen, ja überhaupt eine ganz andere Reaktionsordnung herauskäme, als der von Bodenstein und Lind gefundenen entspricht.

Hier bringt eine von Nernst eingeführte Betrachtungsweise Aufklärung. Nernst¹⁾ hat nämlich darauf hingewiesen, daß das freie Wasserstoffatom zersetzend auf das Brommolekül nach der Gleichung



einwirken muß, das ist eine Reaktion nach unserem Schema Ib, die bei jedem Zusammenstoß des Wasserstoffatoms mit einem Brommolekül erfolgen muß. Das hat zur Folge, daß für jedes bei der Bromwasserstoffbildung verschwundene Bromatom auf dem oben erwähnten Umweg ein neues nacherzeugt wird, so daß die Zahl der Bromatome sich nicht merklich vom Gleichgewichtswert entfernt. Zugleich haben wir die Aufklärung für die hemmende Wirkung des Bromwasserstoffs gefunden, denn diese freien Wasserstoffatome wirken auch auf diesen zerlegend nach der Gleichung ein,



das ist wieder eine Reaktion der Art Ib, die bei jedem Stoß eintreten muß. Jod wirkt natürlich analog durch Wegfangen der Wasserstoffatome.

1) l. c. p. 133; Zeitschr. f. Elektrochem. 24. p. 335. 1918; Physik. Zeitschr. 19. p. 430. 1918.

Setzen wir das nun in Formeln an. Sei x die Konzentration der Wasserstoffatome, y die der Bromatome, C_1 die der Wasserstoffmoleküle, C_2 die der Brommoleküle, endlich C_3 die der Bromwasserstoffmoleküle so erhält man folgende Gleichungen:

$$(15) \begin{cases} \frac{dx}{dt} = k_1 C_1 y - k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_4 x^2 - k_5 xy, \\ \frac{dy}{dt} = 2 k_6 C_2 + k_2 C_3 x + k_3 C_3 x - k_1 C_1 y - k_5 xy - k_7 y^2, \\ \frac{dC_3}{dt} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x + k_5 xy - k_3 C_3 x. \end{cases}$$

Das erste Glied der ersten Gleichung bedeutet die Bildung der Wasserstoffatome aus Molekülen durch Zusammenstoß mit Bromatomen, es ist also k_1 von der Größenordnung der Stoßzahl Z multipliziert mit $e^{-\frac{q}{RT}}$, das zweite Glied die Vernichtung von Wasserstoffatomen durch die obenerwähnte Einwirkung auf Brommoleküle, das dritte Glied die entsprechende Einwirkung auf Bromwasserstoff, das vierte Glied die Vereinigung von zwei Wasserstoffatomen zu einem Molekül, das fünfte die Vereinigung zu Bromwasserstoff beim Zusammentreffen des Wasserstoffatoms mit einem Bromatom. Da die Glieder 2—5 allen Prozessen der Art Ia oder Ib entsprechen, bei denen jeder Zusammenstoß zur Verbindung führt, sind die Größen k_2 bis k_5 alle von der gleichen Größenordnung Z . Das erste Glied der zweiten Gleichung drückt die normale Bildung von Bromatomen durch Zerfall der Moleküle aus, die anderen haben die entsprechende Bedeutung wie in der ersten Gleichung, ebenso ergeben sich daraus die Bedeutung der Glieder der dritten Gleichung.

Hat sich ein stationärer Zustand eingestellt, so können wir die linken Seiten von Gleichung (1) und (2) = 0 setzen. Zur Vereinfachung der Rechnung wollen wir nun die Größe der Glieder der ersten Gleichung gegeneinander abschätzen. Das zweite und dritte Glied sind von gleicher Größenordnung und negativ. Das einzige positive Glied ist das erste. Sind diese drei von gleicher Größenordnung, so wird x von der Größenordnung y mal $e^{-\frac{q}{RT}}$, also klein gegen y und natürlich sehr klein gegen c , wir können daher die beiden letzten Glieder streichen. Zu der zweiten Gleichung haben wir die erste zu addieren, dann können

wir die Glieder mit x^2 und $x y$ gegen das mit y^2 wegen der Kleinheit von x neben y streichen. Infolgedessen muß das erste Glied wieder von der gleichen Größenordnung sein. Dann erhält man

$$(16) \quad x = \frac{k_1 C_1}{k_2 C_2 + k_3 C_3} y,$$

$$(17) \quad y = \sqrt{\frac{2 k_3 C_3}{k_7}} = C_A^0,$$

das gibt in die dritte Gleichung eingeführt,¹⁾

$$(18) \quad \frac{d C_3}{d t} = 2 k_1 \sqrt{\frac{2 k_3}{k_7}} \frac{C_1 \sqrt{C_3}}{1 + \frac{k_3 C_3}{k_2 C_2}},$$

das ist genau die Gleichung von Bodenstein, wobei

$$2 k_1 \sqrt{\frac{2 k_3}{k_7}}$$

die früher von uns mit k bezeichnete Größe bedeutet, während k_2/k_3 nach den Messungen von Bodenstein ungefähr fünf wird.

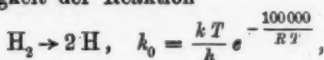
Das Gleichgewicht.

Gehen wir zur Betrachtung des Gleichgewichts über, so bekommen wir mit den Bezeichnungen des vorigen Paragraphen folgende Gleichungen:

$$(19) \quad \begin{cases} \frac{d x}{d t} = 2 k_0 C_1 + k_1 C_1 y + k_3 C_3 y + k_9 C_3 - k_2 C_3 x - k_3 C_3 x \\ \quad \quad \quad - 2 k_4 x^2 - k_5 x y, \\ \frac{d y}{d t} = 2 k_6 C_2 - k_1 C_1 y - k_3 C_3 y + k_9 C_3 + k_2 C_3 x + k_3 C_3 x \\ \quad \quad \quad - 2 k_7 y^2 - k_5 x y, \\ \frac{d C_1}{d t} = - k_0 C_1 - k_1 C_1 y + k_4 x^2 + k_3 C_3 x, \\ \frac{d C_2}{d t} = - k_6 C_2 - k_2 C_2 x + k_7 y^2 + k_8 C_3 y, \\ \frac{d C_3}{d t} = k_1 C_1 y + k_2 C_2 x - k_3 C_3 x - k_3 C_3 y + k_5 x y - k_9 C_3. \end{cases}$$

1) Hier sind Glieder der Größenordnung $e^{-\frac{q}{RT}}$ neben 1 (d. i. k_1 neben k_2) vernachlässigt.

Hier bedeutet in der ersten Gleichung
das erste Glied die Geschwindigkeit der Reaktion



das zweite Glied die der Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$,
 $k_1 \sim Z e^{-\frac{15000}{RT}},$

das dritte " " " " $\text{HBr} + \text{Br} \rightarrow \text{H} + \text{Br}_2,$
 $k_2 \sim Z e^{-\frac{39000}{RT}},$

das vierte " " " " $\text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br},$
 $k_3 = \frac{k T}{h} e^{-\frac{85000}{RT}},$

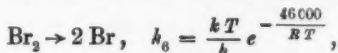
das fünfte " " " " $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}, \quad k_4 \sim Z,$

das sechste " " " " $\text{H} + \text{HBr} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}, \quad k_5 \sim Z,$

das siebente " " " " $2 \text{H} \rightarrow \text{H}_2, \quad k_6 \sim Z,$

das achte " " " " $\text{H} + \text{Br} \rightarrow \text{HBr}, \quad k_7 \sim Z,$

in der zweiten Gleichung das Glied $2 k_8 c_2$ die Geschwindigkeit
der Reaktion



das Glied $k_7 y^2$ die der Gegenreaktion $2 \text{Br} \rightarrow \text{Br}_2$, $k_7 \sim Z$. Z ist
eine Zahl von der Größenordnung der (bei den verschiedenen
Reaktionen etwas verschiedenen) Stoßzahl. Für die Gleich-
gewichte ergeben sich dann folgende Gleichungen:

$$(20) \quad k_6 C_2 = k_7 y^2$$

$$(21) \quad k_0 C_1 = k_4 x^2$$

das sind die gewöhnlichen Gleichgewichtsbedingungen für den
Zerfall von Brom- oder Wasserstoffmolekülen in Atome. Ferner

$$(22) \quad k_5 x y = k_9 C_3,$$

quadriert man diese Gleichung und setzt die ersten beiden ein,
so erhält man

$$\frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{k_7}{k_6} \frac{k_4}{k_0} \frac{k_9^2}{k_5^2},$$

welche Gleichung mit der zu erwartenden für den Bruttoumsatz
 $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ übereinstimmt.¹⁾ Endlich findet man noch

1) Einsetzen der Werte der rechtsstehenden Geschwindigkeitskon-
stanten ergibt volle Gleichheit mit der thermodynamisch aus dem Nernst-
schen Theorem gefundenen Gleichgewichtskonstante.

$$(23) \quad k_1 C_1 y = k_2 C_3 x ,$$

$$(24) \quad k_3 C_3 y = k_2 C_2 x ,$$

das ergibt

$$(25) \quad \frac{C_1 C_3}{C_2^2} = \frac{k_3^2}{k_1^2} \frac{k_7}{k_6} \frac{k_0}{k_4} = \frac{k_3^2}{k_2^2} \frac{k_6}{k_7} \frac{k_4}{k_0} ,$$

auch diese Gleichungen sind von der erwarteten Form, über die Gleichgewichtskonstante wird im nächsten Paragraphen ausführlicher gesprochen werden.

Die so erhaltenen Gleichungen stimmen gar nicht mit den im vorigen Paragraphen ausgeführten Schätzungen über die Größe der einzelnen Glieder überein.¹⁾ Das rührt daher, daß bei den Versuchstemperaturen von Bodenstein, auf die sich diese Schätzungen beziehen, das Gleichgewicht fast vollständig auf der Bromwasserstoffseite liegt, man also bei den Messungen sehr weit vom Gleichgewicht entfernt ist. Je mehr man sich dem Gleichgewichte nähert, desto kleiner werden die Konzentrationen C_1 , C_2 der Brom- und Wasserstoffmoleküle, desto größer die relativen Konzentrationen der Brom- und Wasserstoffatome, da ja bei Verdünnung der Zerfall nach der Gleichung

$$\frac{x^2}{C_1^2} = \frac{k}{C_1}$$

größer wird. Dadurch nehmen die vernachlässigten Glieder gegen über den beibehaltenen bei Annäherung an das Gleichgewicht ständig an Größe zu und werden schließlich von der gleichen Größenordnung. Es hat daher keinen Sinn, unter den Versuchsbedingungen, bei denen man soweit vom Gleichgewicht entfernt ist, nach der Geschwindigkeit der Gegenreaktion zu fragen oder diese etwa aus der Ordnung der gemessenen Geschwindigkeit und dem Gleichgewicht berechnen zu wollen. Eine experimentell faßbare Gegenreaktion wird man erst in einem Temperaturbereich erhalten, wo das Gleichgewicht bei Konzentrationen der Teilnehmer von ungefähr der gleichen Größenordnung liegt, also etwa von 1200 Grad an. Führt man hier die Diskussion durch, so zeigt sich auch hier infolge der vielen verschiedenen

1) So war mit den damaligen Werten nach (16)

$$k_2 C_2 x = k_1 y C_1 \frac{1}{1 + \frac{k_3 C_3}{k_2 C_2}} > k_3 y C_3$$

(wegen $k_1 > k_3$) im Gegensatz zu (24).

Wege, auf denen die Reaktion vor sich gehen kann, (entsprechend den vielen Gliedern unserer Gleichung), daß die Reaktionsordnung von den Anfangsbedingungen stark abhängen wird. Wenn von vornherein Brom und Wasserstoff (von denen das erste ja schon merklich zerfallen ist), in reichlichem Überschuß gegenüber Bromwasserstoff vorhanden ist, so wird die Reaktionsordnung im wesentlichen die gleiche sein, wie bei Bodenstein. Mißt man die Gegenreaktion bei nur kleinen Mengen von Brom und Wasserstoff, so dürfte die Reaktion $\text{HBr} \rightarrow \text{H} + \text{Br}$ überwiegen, ihre Geschwindigkeit ist durch

$$\frac{dC_2}{dt} \sim -k_0 C_3 = -\frac{kT}{h} e^{-\frac{85000}{RT}} C_3$$

gegeben. Doch wäre es möglich, daß außerdem auch die Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2 \text{HBr}$ analog wie bei Jodwasserstoff stattfindet, wenn sie auch bei etwa 500 Grad gegenüber der tatsächlich gefundenen zu langsam geht. Dann wären unserer fünften Gleichung die Glieder $+2k_{10} C_1 C_2 - 2k_{11} C_3^2$, der vierten und dritten $-k_{10} C_1 C_2 + k_{11} C_3^2$, anzufügen und es wäre möglich, daß bei steigender Temperatur der Einfluß der entsprechenden Reaktion überwiegt.

Der Einfluß der von der inneren Energie herrührenden spezifischen Wärme.

Wir haben im vorigen Paragraphen als Gleichgewichtsbedingung

$$(25) \quad \frac{C_1 C_2}{C_3^2} = \frac{k_2^2}{k_1^2} \frac{k_7}{k_8} \frac{k_0}{k_4} = \frac{k_2^2}{k_2^2} \frac{k_8}{k_7} \frac{k_4}{k_0}$$

gefunden, da dies mit der thermodynamischen Gleichgewichtsbedingung übereinstimmen muß, ergibt sich nach Einsetzen des Wertes von $\frac{k_8}{k_7} \frac{k_4}{k_0}$

$$(26) \quad \frac{k_2^2}{k_1^2} = e^{-\frac{2\text{HBr} - \text{Br}_2 - \text{H}_2 + \text{Br}_2 - \text{H}_2}{RT}} e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T dT (2\gamma_1 - 2\gamma_2 - 2\gamma_3 + 2\gamma_4)}$$

$$(27) \quad \frac{k_2^2}{k_1^2} = e^{-\frac{2\text{HBr} - \text{Br}_2 - \text{H}_2 + \text{H}_2 - \text{Br}_2}{RT}} e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T dT (2\gamma_2 - 2\gamma_3 + 2\gamma_4 - 2\gamma_5)}$$

wo γ die spezifische Wärme bedeutet. Bezüglich der Wärmetönungen herrscht Übereinstimmung, denn wir finden für die

Exponenten der e -Potenzen der linksstehenden Größen bei der ersten Gleichung

$$2(\text{H}_2 - \text{HBr}),$$

was mit den rechtsstehenden Exponenten übereinstimmt, entsprechend bei der zweiten. Dagegen stehen rechts noch die Integrale über die spezifischen Wärmen. Teilen wir diese in den von der fortschreitenden Bewegung stammenden Teil γ' und den von der inneren Energie stammenden γ'' , dann ist der von der fortschreitenden Bewegung stammende Faktor temperaturunabhängig. Beim anderen Teil haben wir dagegen dieselbe Schwierigkeit, vor der Trautz stand. Wir wollen nun zur näheren Aufklärung die kinetische Bedeutung der Integrale betrachten. Für den inneren Zustand des Moleküls sei eine Reihe Quantenzustände möglich, die wir von 0 an nummerieren. Die zum n -ten Zustand gehörige Energie werde mit A_n , sein Gewicht mit p_n bezeichnet, dann ist seine Wahrscheinlichkeit

$$(28) \quad \frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0^{\infty} p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}.$$

Nun kann man sich sehr leicht überzeugen, daß

$$(29) \quad e^{-\int_0^T \frac{dT}{T}} \int_0^T \gamma'' dT = \frac{p_0}{\sum_0^{\infty} p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}$$

ist. Es stehen also rechts, wenn man die Wurzel zieht

$$\frac{q_0 \sum_0^{\infty} p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{p_0 \sum_0^{\infty} q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}}, \quad \text{bzw.} \quad \frac{q_0 \sum_0^{\infty} r_n e^{-\frac{C_n}{kT}}}{r_0 \sum_0^{\infty} q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}},$$

wo sich A , p auf Wasserstoff, B , q auf Bromwasserstoff, C , r auf Brom beziehen. Es sei nochmals daran erinnert, daß k_1 die Geschwindigkeit der Reaktion $\text{H}_2 + \text{Br} \rightarrow \text{HBr} + \text{H}$, k_2 die der Reaktion $\text{HBr} + \text{Br} \rightarrow \text{H} + \text{Br}_2$ ist, während k_3 für die Reaktion $\text{HBr} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$ und k_4 für die Reaktion $\text{H} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HBr} + \text{Br}$ gilt, dabei sind die ersten beiden Reaktionen endotherm, die zweiten exotherm. Nun können wir

folgende Zuordnungen treffen. Wir können entweder jede Reaktion denjenigen Faktor zuordnen, der ihrem Ausgangsstoffe entspricht¹⁾, also k_1 den Faktor

$$\frac{p_0}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}},$$

k_2 den Faktor

$$\frac{r_0}{\sum r_m e^{-\frac{C_m}{kT}}} \text{ und } k_3 \text{ sowie } k_3 \text{ je den Faktor } \frac{q_0}{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}}$$

oder wir können den endothermen Reaktionen diejenigen Faktoren zuordnen, die ihren Ausgangs- und Endstoffen entsprechen, also

$$k_1: \frac{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}} \cdot \frac{p_0}{q_0} \text{ und } k_3: \frac{\sum r_m e^{-\frac{C_m}{kT}}}{\sum q_m e^{-\frac{B_m}{kT}}} \cdot \frac{q_0}{r_0}.$$

Die Zuordnung des Bruches zu den entsprechenden Gegenreaktionen ist nicht möglich, weil eventuell der Bruch größer wie 1 sein könnte, das würde bedeuten, das mehr wirksame Zusammenstöße als Zusammenstöße überhaupt stattfinden, was unmöglich ist.²⁾ Überlegen wir uns nun kinetisch, welche Fälle möglich sind.

1. Der Quantenzustand hat gar keinen Einfluß, dann treten die Summen nicht auf, das widerspricht der Thermodynamik.

2. Es ist überhaupt nur ein bestimmter Quantenzustand reaktionsfähig. Dann kommt wohl nur derjenige mit der Nummer 0 in Betracht, dessen Häufigkeit ist $\frac{p_0}{\sum p_m e^{-\frac{A_m}{kT}}}$

mit dieser Zahl ist die Zahl der wirksamen Zusammenstöße sowohl bei exothermen wie bei endothermen Reaktionen zu multiplizieren. Das entspricht also der obigen ersten Zuordnung.

3. Es sind mehrere Quantenzustände des Ausgangsstoffes reaktionsfähig, wobei ihre innere Energie zur kinetischen zu

1) Das entspricht der Annahme von Trautz.

2) Wenigstens solange kein Zusammenhang zwischen den Reaktionswärmen und dem Verhalten der A und B bekannt ist, welches das ausschließen würde.

addieren ist. Die Häufigkeit einer diesem Zustande entsprechenden Stöße wird

$$\frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}},$$

die erforderliche kinetische Energie $E - A_n$, die Zahl der wirklichen Zusammenstöße also

$$Z \frac{\sum p_n e^{-\frac{E}{kT}}}{\sum_0 p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}},$$

doch ist die Summe nur bis zu einem solchen n zu erstrecken, als $A_n < E$ ist. Für alle höheren n ist jeder Stoß wirksam, es kommt also noch die Summe

$$\frac{\sum_N p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0 p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}$$

hinzu und dies widerspricht der Thermodynamik, also ist dieser Fall auszuschalten.

4. Es findet eine Beziehung zwischen dem Quantenzustand des Anfangs- und des Endstoffes statt, so daß die Quantennummer des Anfangszustandes = der des Endzustandes ist. Da es sich um gleichartige Moleküle handelt, ist das nicht so sehr überraschend. Für den von der Rotation der Moleküle herrührenden Bestandteil würde das also heißen, daß das Drehmoment des entstehenden Bromwasserstoffmoleküls = dem des verschwindenden Wasserstoffmoleküls ist, doch muß die Annahme nicht nur für Rotations-, sondern auch für Schwingungszustände gelten. Gleichzeitig wird bei der Beschränkung auf gleichartige Moleküle $p_n = q_n$, da die Gewichte ja entweder gleich sind, oder (bei „Entartung“) nur von n abhängen. Dann ist die Zahl der Stöße von Molekülen des Zustandes n ¹⁾

1) Dies gilt allerdings nur solange $A_n < E + B_n$, doch wird eine mögliche Ungültigkeit dieser letzteren Gewinnung erst bei so großen Werten von A_n eintreten, daß wir die entsprechenden Stöße mit der auf p. 644 festgestellten Genauigkeit vernachlässigen können.

$$Z \frac{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}{\sum_0 p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}}$$

die erforderliche kinetische Energie $E - A_n + B_n$ und die Gesamtzahl der wirksamen Stöße

$$Z \frac{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}} \cdot e^{-\frac{E - A_n + B_n}{kT}}}{\sum_0 p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}} = Z \frac{e^{-\frac{E}{kT}} \sum q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}},$$

d. h. also die zweite unserer früheren Zuordnungen. Nun gestatten die Zahlwerte aber eine Entscheidung zwischen beiden Fällen. Bei der Bromwasserstoffbildung spielt praktisch nur die Rotationsenergie eine Rolle, d. h. die spezifischen Wärmen unterscheiden sich kaum von $5/2 R$. In diesem Fall ist

$$(30) \quad \sum \frac{1}{p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}} = \frac{h^3}{4\pi^2 d_1^3 m_1 kT}$$

die multiplikative Konstante B , die auf p. 651 berechnet wurde, ist noch mit

$$\frac{h^3}{4\pi^2 d_1^3 m_1 kT}$$

zu multiplizieren. Für ihren Logarithmus findet sich berechnet 18,14594, bei dieser Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit findet man aber aus den Messungen nach der Methode der kleinsten Quadrate für den Logarithmus der multiplikativen Konstante 14,468 (vgl. p. 650). Nun ist es ausgeschlossen, daß die experimentell gefundene Größe größer ist als die theoretische, d. h. daß 20mal mehr Stöße stattfinden als berechnet, während das Gegenteil sich durch den „sterischen Faktor“ erklären läßt. Die Messungen dürften also diesen Fall ausschließen, so daß als einzig mögliche Zuordnung die Zuordnung beider Faktoren zu der endothermen Reaktion mit ihrer kinetischen Deutung 4 übrig bleibt. Nach ihr wird die Größe B noch mit

$$\frac{\sum q_n e^{-\frac{B_n}{kT}}}{\sum p_n e^{-\frac{A_n}{kT}}} = \frac{d_2^3 2 m_2}{d_1^3 (m_1 + m_2)} = 5$$

multipliziert, so daß sich für $\text{Log. } B_{\text{ber.}} = 12,70686$ ergibt also

$$\frac{B_{\text{gem.}}}{B_{\text{ber.}}} = 0,06.$$

Für die multiplikativen Konstanten endlich ergeben die Gleichungen die Bedingungen

$$(31) \quad \frac{k_2}{k_1} = e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T dT (\gamma_1' - \gamma_2' - \gamma_2'' - \gamma_2''')} \left(\frac{2M_1}{M_2} \right)^{1/2} \left(\frac{M_2}{M_1} \right)^{1/2},$$

$$(31') \quad \frac{k_2}{k_2} = e^{\int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T dT (\gamma_2' - \gamma_2' + \gamma_2' - \gamma_2''')} \left(\frac{2M_2}{M_3} \right)^{1/2} \left(\frac{M_1}{M_2} \right)^{1/2},$$

oder wenn wir die empfindlichen Flächen auf der Kugel mit dem Radius s (Wirkungssphäre) mit f bezeichnen und für das Atom annehmen, daß sich der empfindliche Bezirk über das ganze Atom erstreckt

$$(32) \quad \frac{f_2}{f_1} = \frac{2M_2}{M_3}, \quad \frac{f_2}{f_2} = \frac{2M_1}{M_3}, \quad f_1 = \left(\frac{d_1 + d_2}{2} \right)^2 \theta,$$

das können wir versuchsweise zerlegen

$$(33) \quad f_1 = \frac{F_1}{2M_1 \cdot M_2}, \quad f_2 = \frac{F_1}{M_2 \cdot M_1}, \quad f_3 = \frac{F_2}{M_3 \cdot M_2}, \quad f_2 = \frac{F_2}{2M_2 \cdot M_3},$$

wo im Nenner das Produkt der Massen der stoßenden Teilchen steht. Wir können weiter die Möglichkeit zulassen, daß F_1 gleich ist einer universellen Konstanten F multipliziert mit einer der Reaktion 1 und 3 gemeinsamen Größe, etwa einer Potenz der gesamten Masse der reagierenden Teilchen $M_2 + 2M_1$ gleich $M_3 + M_1$. Für die aus Bodensteins Messungen gleich 5 folgende Konstante k_2/k_3 erhalten wir dann

$$\frac{k_2}{k_3} = \sqrt{\frac{(2M_2 + M_1) 2M_2}{(M_2 + M_1) M_3}} \left(\frac{2M_2 + M_1}{2M_1 + M_2} \right)^n,$$

das ergibt 4 bei n gleich 1. Zum Schluß folgt dann für die Geschwindigkeitskonstante einer exothermen Reaktion zweiter Ordnung mit einer Hemmung:

$$\frac{2F_1 N \sqrt{2\pi RT(M_1 + M_2)}}{(M_1 M_2)^{1/2}} = \frac{2N \cdot 446,10^{-16} \sqrt{2\pi RT}}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left(\frac{M_1 + M_2}{82} \right)^{n+1/2}$$

für eine endotherme bis auf die e -Potenz

$$\begin{aligned} & \frac{2F_1 N \sqrt{2\pi RT(M_1 + M_2)}}{(M_1 M_2)^{1/2}} \frac{d_2^2 M_1 M_1' M_1''}{d_1^2 M_2 M_2' M_2''} \\ &= \frac{2N \sqrt{2\pi RT}}{(M_1 M_2)^{1/2}} \frac{d_2^2}{d_1^2} \frac{M_3}{M_1} \frac{M_1' M_1''}{M_2' M_2''} \left(\frac{M_1 + M_2}{82} \right)^{n+1/2} \cdot 1) \end{aligned}$$

1) Hier sind M_1, M_2 die Molekulargewichte der Ausgangsstoffe, M_3, M_4 die der Endstoffe, M_1', M_1'' bzw. M_2', M_2'' die Atomgewichte der Bestandteile von M_1, M_2 . Die Zahlen ergeben sich durch Einsetzen von $\theta/4\pi = 0,06$ für die Reaktion $H_2 + Br$.

Die hier gefundene Bedingung für die Größe der empfindlichen Bezirke bei zweiatomigen Molekülen hat ihr Analogon in der von Stern gefundenen für Atome.¹⁾

Die Jodwasserstoffbildung.

Bodenstein fand, daß die Jodwasserstoffbildung nach der Gleichung

$$\frac{dc_1}{dt} = k c_1 c_2$$

vor sich geht, die dem Reaktionsvorgang $H_2 + J_2 = 2 HJ$ entspricht, wobei sich k durch $B e^{-\frac{Q}{RT}}$ darstellen läßt. In B kann noch eine Potenz von T stecken, es ergibt sich zu ungefähr $5 \cdot 10^{11}$, während sich Q zu ungefähr 40400 Cal. findet. Es ist bemerkenswert, daß, trotzdem die Reaktion exotherm ist, durchaus nicht jeder Stoß zur Vereinigung führt. Es ist mir nicht gelungen, für die obige Gleichung einen Mechanismus zu finden. Es hat schon lange überrascht, daß die Jodwasserstoffbildung nicht nach der gleichen Formel vor sich geht wie die Bromwasserstoffbildung, trotzdem infolge der geringeren Dissoziationswärme des Jods mehr Atome vorhanden sind als bei Brom. Unsere Formel erklärt das nun. Es ist nämlich die Bildungswärme des Jodwasserstoffs kleiner als die des Bromwasserstoffs. Sie beträgt bei Bildung aus den Atomen $100000/2 + 35480/2 + 1450 = 69000$ Cal. gegen 85000 bei Bromwasserstoff. Während also die Reaktion $H_2 + Br = HBr + H$ nur 15000 Cal. erfordert, erfordert die Reaktion $H_2 + J = HJ + H$ 31000. Das hat zur Folge, daß von denen an und für sich zahlreicher vorhandenen Jodatomen mehr verlangt wird als von den Bromatomen, so daß die Zahl der *wirksamen* Jodatome trotz der größeren Gesamtmenge kleiner ist. Ein Zahlenvergleich ergibt nun, daß die nach dem Schema $H_2 + J = HJ + H$ erfolgende Reaktion langsamer vor sich geht, als die von Bodenstein experimentell gefundene,²⁾

Zusammenfassung.

In einer historischen Einleitung werden besonders die Arbeiten von M. Trautz ausführlich besprochen. In einer darauf

1) Vgl. O. Stern, l. c.

2) Vgl. dazu die Rechnungen bei Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 295. 1899 und bei Trautz, l. c.

versuchten Systematik der Gasreaktionen zweiter Ordnung erweist sich die Einführung des Begriffs der Hemmung als nützlich, d. h. des Umstandes, ob ein Atom ohne weiteres reagieren kann oder sich erst aus einer alten Bindung lösen muß. Bei exothermen Reaktionen mit keiner oder einer Hemmung ist, unabhängig von der Temperatur, fast jeder Zusammenstoß wirksam, dagegen bei zwei Hemmungen nur ein kleiner temperaturabhängiger Bruchteil. Von endothermen Reaktionen liegt nur ein Beispiel für den Fall einer Hemmung vor (die Bromwasserstoffbildung), hier erweist es sich für die Wirksamkeit des Stoßes als nötig, daß die kinetische Energie, die von der gegenseitigen Geschwindigkeit in der Stoßrichtung herrührt, größer ist als die Wärmetönung der Reaktion. Der Einfluß der inneren Energie äußert sich darin, daß bei gleichartigen Molekülen ein Quantenzustand des Ausgangsstoffs immer nur in den entsprechenden des Endstoffs übergehen kann. Deshalb ist bei exothermen Reaktionen die Zahl der wirksamen Stöße mit einem Faktor zu multiplizieren, der gerade der thermodynamisch geforderten Abhängigkeit von den inneren spezifischen Wärmen entspricht.

In einem weiteren Paragraphen wird für die einfache Zerfallsreaktion aus der Formel für das Gleichgewicht und den Annahmen über die Reaktionsgeschwindigkeit zweier Atome eine sehr einfache Gleichung abgeleitet, deren Deutung aber nicht gelingt.

Die erhaltenen Formeln werden mit den Messungen der Bromwasserstoffbildung von Bodenstein und Lind verglichen und in guter Übereinstimmung gefunden. Eine zuerst von Nernst hervorgehobene Nebenreaktion des freien Wasserstoffatoms hat eine genügende Nachbildung der Zwischenreaktionsprodukte zur Folge und erklärt auch die bis jetzt ungedeutete von den Experimentatoren gefundene hemmende Wirkung von Bromwasserstoff und Jod. Die Diskussion des Gleichgewichts zeigt, daß die gefundene Reaktionsordnung wesentlich durch die abnormen weit vom Gleichgewicht entfernten Anfangsbedingungen verursacht ist. Bei den zahlreichen möglichen Reaktionswegen läßt sich ohne viel ausführlichere Rechnungen die in der Nähe des Gleichgewichts (also bei hohen Temperaturen) überwiegende Reaktionsordnung nur schätzen, ebenso wie die der Gegenreaktion. Der Schluß von einer gefundenen Reaktion auf die Ordnung der Gegenreaktion ist

bei so komplizierten Verhältnissen nicht ohne weiteres zulässig. In dem Temperaturbereich, in dem Bodensteins Messungen liegen, zeigt aber die Abschätzung der einzelnen Glieder, daß die eine (gefundene) Reaktion alle anderen weit überwiegt. Schließlich wird gezeigt, daß und warum bei der Jodwasserstoffbildung die nach dem gleichen Schema zu erwartende Reaktion neben der experimentell gefundenen verschwindet, während eine Deutung dieser letzteren nicht gelungen ist.

(Eingegangen 18. März 1919.)

4. *Über die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt;* *von E. Gumlich.*

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Unter dem mittleren Temperaturkoeffizienten eines permanenten Magneten versteht man bekanntlich die zwischen zwei Temperaturen t_1 und t_2 gemessene reversible prozentische Änderung seines magnetischen Moments mit der Temperatur pro Grad Celsius. Neben dem theoretischen Interesse hat der Temperaturkoeffizient insofern eine gewisse praktische Bedeutung, als die Brauchbarkeit mancher mit permanenten Magneten ausgerüsteten Instrumente, wie elektrische Zähler und dergleichen, auf der Unveränderlichkeit der verwendeten Magnete beruhen. Nun sind im Verlauf der in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt ausgeführten Untersuchungen über den Einfluß der chemischen Zusammensetzung und thermischen Behandlung auf die Magnetisierbarkeit von Eisenlegierungen (Wissenschaftl. Abh. d. Physikal.-Techn. Reichsanstalt IV, H. 3, 1918; Elektrotechn. Zeitschr., 1919 p. 312) bereits die Magnete aus reinen Kohlenstoffstählen in bezug auf Leistung, Widerstand gegen Erschütterungen und Erwärmungen und in bezug auf Temperaturkoeffizienten genauer untersucht worden. Es hat sich dabei insbesondere herausgestellt, daß der Temperaturkoeffizient der Magnete aus reinen Eisen-Kohlenstoff-Legierungen mit wachsendem Gehalt an *gelöstem* C sinkt, so daß es möglich ist, durch Härtung eines Materials mit etwa 1,4 Proz. C bei etwa 1100° Magnete von allerdings nur geringer Stärke herzustellen, welche überhaupt keinen Temperaturkoeffizienten besitzen. Entsprechende Untersuchungen sollen demnächst auch mit den speziell für die Fabrikation permanenter Magnete in Betracht kommenden Legierungen von Eisen-Kohlenstoff mit Zusatz von Wolfram, Chrom und Molybdän durchgeführt werden. Inzwischen wurde versucht, die Frage der

Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten permanenter Magnete von deren Gestalt einigermaßen zu klären, auf welche bereits Cancani¹⁾ und Ashworth²⁾ die Aufmerksamkeit gelenkt haben.

Zunächst wird es sich empfehlen, die Vorgänge bei einer mäßigen Erwärmung des Magnets noch etwas näher ins Auge zu fassen:

Beobachtet man die Ablenkung eines Magnetometers durch einen frisch magnetisierten Stabmagnet bei Zimmertemperatur und bei 100°, so findet man, daß in letzterem Falle die Ablenkung geringer ist, daß also die scheinbare Remanenz, das magnetische Moment des Stabes, durch die Erwärmung abgenommen hat. Diese Abnahme ist jedoch nur zum Teil bleibend, denn durch nachfolgendes Abkühlen nimmt der Magnetometerausschlag wieder zu, aber im allgemeinen nicht bis zum vollen früheren Betrag, die Remanenz bleibt vielmehr etwas kleiner als vor der Erwärmung. Wir haben es also mit der Übereinanderlagerung zweier verschiedener Prozesse zu tun, eines irreversiblen, infolgedessen die Remanenz durch die Erwärmung dauernd abnimmt, und eines anscheinend reversiblen (vgl. auch weiter unten), infolgedessen die Remanenz mit der Erwärmung sinkt, mit der Abkühlung wieder ansteigt. Durch Wiederholung der Erwärmung und Abkühlung innerhalb desselben Temperaturintervalles wird die irreversible Änderung der Remanenz immer geringer und es bleibt schließlich nur noch der reversible Prozeß übrig. Auf dieser Tatsache beruht bekanntlich das sogenannte Altern der permanenten Magnete nach Strouhal und Barus.

Nach der im Eingang gegebenen Definition ist der Temperaturkoeffizient α eines permanenten Magneten vom magnetischen Moment M zwischen den Temperaturen t_1 und t_2 gegeben durch die Beziehung

$$\alpha = \frac{M_1 - M_2}{M(t_1 - t_2)} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{\gamma_1(t_1 - t_2)},$$

wobei γ den dem magnetischen Moment proportionalen Aus Schlag des benutzten Magnetometers oder ballistischen Galvanometers bezeichnet. Bei den zumeist in Betracht kommenden

1) Cancani, Atti della R. Acc. dei Lincei (4) 3. p. 501. 1887.

2) Ashworth, Proc. Roy. Soc. London. 57. p. 210. 1898.

Materialien liegt der Temperaturkoeffizient innerhalb der Grenzen 2 bis 6×10^{-4} und ist, wie schon aus dem früheren hervorgeht, im allgemeinen negativ, d. h. der höheren Temperatur entspricht das niedrigere Moment und umgekehrt. Bei den vorliegenden Versuchen wurden als Temperaturen der Bequemlichkeit halber Zimmertemperatur und etwa 100° gewählt. Auf die Frage, ob und inwieweit der Temperaturkoeffizient innerhalb des gewählten Temperaturbereichs als konstant anzusehen ist, wird später noch zurückzukommen sein.

Die Schwierigkeit der Messungen beruht im wesentlichen auf der geringen Größe der Differenz der Ausschläge im kalten und warmen Zustand, deren genaue Bestimmung die unvermeidlichen Nullpunktschwankungen stark beeinträchtigten. Die Ausführung der Messungen in den sehr viel ruhigeren Räumen des Laboratoriums auf dem Telegraphenberg bei Potsdam verbot sich leider durch die Ungunst der Kriegsverhältnisse, eine Verwendung des gewöhnlichen Magnetometers in der Reichsanstalt selbst war wegen der äußeren Störungen ganz ausgeschlossen, aber auch die bis ± 1 Skalenteil betragenden Nullpunktschwankungen des störungsfreien Torsionsmagnetometers von Kohlrausch und Holborn machten sich recht unangenehm bemerkbar. Von empfindlicheren Methoden (vgl. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik 76a), mußte aus verschiedenen Gründen abgesehen werden, man begnügte sich daher mit der bekannten Anordnung nach der ersten Gaußschen Hauptlage (Magnetometer — Magnet nord-südlich, Probestab ost-westlich), beobachtete die Ausschläge nach großen und kleinen Zahlen beim Umkehren des Magnets und gewann so, bei hinreichend häufiger Wiederholung der Ablesungen, trotz der Nullpunktschwankungen einen erträglichen Mittelwert. Als Lager für die Stabmagnete und Ellipsoide diente eine mit einem Anschlag versehene Rinne im Innern eines Kastens aus Kupferblech, der mit Schmieröl gefüllt war, das elektrisch geheizt und durchgerührt werden konnte. Der mit Index versehene Kasten ließ sich auf der mit Teilung versehenen Magnetometerbank verschieben und so einstellen, daß der erzielte Ausschlag wenigstens bei längeren Stäben hinreichend groß wurde; bei den kürzeren Stäben mußte man sich mit recht kleinen Ausschlägen und einer entsprechend geringeren Genauigkeit

begnügen. Die Temperaturmessungen erfolgten mit dem Quecksilberthermometer.

Meist wurden mehrere Stäbe nacheinander im kalten Zustand gemessen, dann das Bad angeheizt und die Messung wiederholt; am nächsten Tage nach Abkühlung des Bades erfolgte schließlich die endgültige Messung im kalten Zustand. Der Grad der Übereinstimmung der beiden Beobachtungen im kalten Zustand vor und nach der Erwärmung ließ erkennen, inwieweit durch die vorangegangene thermische Behandlung die Beseitigung der dauernden Änderungen gelungen war; eventuell wurde nur die Messung nach der Erwärmung in Rechnung gezogen. Bei länger dauernden Meßreihen mußte natürlich auch eine eventuelle Änderung der Empfindlichkeit des Magnetometers, die mittels einer stromdurchflossenen Ablenkungsspule kontrolliert werden konnte, berücksichtigt werden. In einigen Fällen, namentlich wenn es sich um rasche Durchführung von Kontrollversuchen und dergleichen handelte, wurde je eine Rinne mit Anschlag beiderseits des Magnetometers angebracht und der Abstand so reguliert, daß der zu beobachtende Magnet aus beiden Lagen denselben Ausschlag hervorbrachte. Indem man dann den einen Kasten auf hoher, den anderen auf tiefer Temperatur hielt, konnten die notwendigen Versuche an denselben Stäben rascher erledigt und häufiger wiederholt werden.

Zu den Versuchen wurde zunächst ein Stab von $l = 22$ cm Länge und $d = 0,6$ cm Durchmesser benutzt, der 0,72 Proz. C und 3,26 Proz. Cr enthielt und bei 850° gehärtet worden war. Seine Koerzitivkraft betrug 52 Gauß, die Remanenz etwa 11000; das Material war also von mittlerer Güte. Zunächst wurde der Stab 20 Stunden lang auf 100° erwärmt, magnetisiert, einer Reihe von zyklischen Erwärmungen und Abkühlungen unterworfen und der Temperaturkoeffizient durch magnetometrische Messungen im kalten und warmen Zustand bestimmt; sodann wurde der Stab durch eine Kupferschmirlscheibe in zwei Teile von 14,6 und 7,4 cm Länge zerlegt, beide Teile wurden zusammen wieder hoch magnetisiert, zyklisch erwärmt und von beiden der Temperaturkoeffizient bestimmt. Schließlich zerlegte man nochmals das kürzere Ende in zwei Teile von 4,8 bzw. 2,4 cm Länge und verfuhr ebenso. Zum Zweck guter

Magnetisierung in freier Spule wurden die kurzen Stäbe durch Ansatzstücke aus weichem Eisen verlängert, um die entmagnetisierende Wirkung der freien Stabenden zu verringern.

Das Ergebnis der Messungen ist nachstehend in Tab. 1 zusammengestellt und in Fig. 1 graphisch wiedergegeben. Wie ersichtlich, steigt der Temperaturkoeffizient α mit dem von 37 bis 4 abnehmenden Dimensionsverhältnis l/d von 2,4 bis auf 4,2, also um etwa 75 Proz., und zwar liegen die Punkte auf einer ziemlich glatten Kurve. Zur Erklärung dieser Erscheinung liegt folgende Annahme nahe.

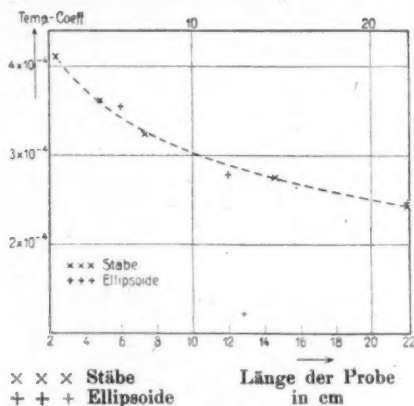


Fig. 1.

Die Verteilung der Induktionslinien im Innern zylindrischer Stäbe ist ungleichmäßig, sie und damit auch der sogenannte Polabstand ändert sich mit der Höhe der Induktion bzw. der Permeabilität (vgl. später). Die Permeabilität ist aber wiederum abhängig von der Temperatur; somit wird sich auch der Kraftlinienverlauf und der Polabstand mit der Temperatur ändern, und zwar, infolge der entmagnetisierenden Wirkung der Stabenden, bei längeren Stäben in anderer Weise als bei kürzeren. Bei den Ellipsoiden dagegen ist die Magnetisierung gleichmäßig, und zwar, homogenes Material vorausgesetzt, unabhängig von der Höhe der Induktion. Infolgedessen wird man erwarten dürfen, daß bei den Ellipsoiden der Polabstand bei der Erwärmung ungeändert bleibt, und zwar unabhängig vom Dimen-

Tabelle 1.

Art, Material u. Bezeichnung der Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$\alpha'_{\text{beob.}}$
Chemische Analyse			Härte- temperatur	Durchmesser d in cm	Länge l in cm	Dimensions- verhältnis l/d	Entmagnetisierungs- faktor N	Tempe- raturkoeff. fizient α (beob.)	Scheinbare Remanenz R'_k (kalt) (warm)	$R'_k - R'_w$	$\alpha'_{R'} = \frac{R'_k - R'_w}{R'_k(t_w - t_k)}$		
Zylindrischer Stab, (Chromkohlenstoffleg. Cr 33 C 7 E (Nr. 11))		Cr = 3,26 % C = 0,72 % Si = 0,40 % Mn = 0,14 %	850°	0,6	22,0	37,0	—	$2,4 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
"		"	850°	0,6	14,6	24,0	—	$2,7_5 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
"		"	850°	0,6	7,4	12,3	—	$3,2_4 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
"		"	850°	0,6	4,8	8,0	—	$3,6 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
"		"	850°	0,6	2,4	4,0	—	$4,2 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—
Ring		"	900°	—	—	∞	0,000	—	10 680	10 360	$3,9 \times 10^{-4}$	—	—
Ellipsoid		"	900°	0,6	22,0	37,0	0,032	$2,4_6 \times 10^{-4}$	9 010	8 735	$3,9_6 \times 10^{-4}$	$5,4_9 \times 10^{-4}$	$5,4_9 \times 10^{-4}$
"		"	900°	0,6	12,0	20,0	0,090	$2,7_6 \times 10^{-4}$	5 895	5 675	$4,8_6 \times 10^{-4}$	$4,3_6 \times 10^{-4}$	$4,3_6 \times 10^{-4}$
"		"	900°	0,6	6,0	10,0	0,255	$3,5_4 \times 10^{-4}$	2 380	2 290	$4,9_4 \times 10^{-4}$	$4,7_4 \times 10^{-4}$	$4,7_4 \times 10^{-4}$
"		"	900°	0,6	2,4	4,0	0,8	$3,2_3 \times 10^{-3}$	780	755	$5,7_6 \times 10^{-4}$	—	—
Zylindrischer Stab, Kohlenstoffleg. (C 51 D)		C = 0,48 % Mn = 0,52 % Si = 0,12 %	900°	0,6	16,3	27,0	—	$4,2 \times 10^{-4}$	—	—	—	—	—

sionsverhältnis. Wäre also die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Dimensionsverhältnis auf eine Änderung des Polabstandes im warmen und kalten Zustand zurückzuführen, so dürfte sie bei Material in Ellipsoidform nicht auftreten.

Um die Richtigkeit dieses Schlusses nachzuprüfen, wurden aus dem gleichen Material vier Ellipsoide von der Länge 22, 12, 6 und 2,4 cm und der Dicke 0,6 cm hergestellt, gehärtet und in derselben Weise untersucht wie die Stäbe. Wie die Zusammenstellung in Tab. 1 und die graphische Darstellung in Fig. 1 zeigen, fallen die gefundenen Werte für die Temperaturkoeffizienten, mit Ausnahme desjenigen für das kleinste Ellipsoid, innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler vollkommen in den Gang der für zylindrische Stäbe gefundenen Temperaturkoeffizienten hinein. Ob die erhebliche Abweichung beim kleinsten Ellipsoid auf Beobachtungsfelder zurückzuführen ist, die selbstverständlich bei diesen außerordentlich kleinen Dimensionen sehr stark ins Gewicht fallen, oder vielleicht auf eine durch das Härten hervorgerufene Materialverschiedenheit, ließ sich ohne zeitraubende Kontrollversuche nicht feststellen, auf die man verzichten zu können glaubte, da schon aus den drei übrigen Werten hervorgeht, daß auch bei den Ellipsoiden der Temperaturkoeffizient keineswegs unabhängig ist vom Dimensionsverhältnis.

Weiter handelte es sich um die Feststellung einer eventuellen Änderung des Polabstandes von Ellipsoiden und Stäben durch die Erwärmung. Der Ausschlag x , den ein Ellipsoid oder ein zylindrischer Stab vom magnetischen Moment \mathfrak{M} beim Magnetometer von Kohlrausch und Holborn hervorbringt, ist gegeben durch die Beziehung:

$$\frac{\mathfrak{M}}{a^3} \left[1 + \frac{\frac{1}{2} L^2 - \frac{3}{4} l^2}{a^2} + \frac{3}{16} \frac{L^4}{a^4} + \psi \left(\frac{a}{h} \right) \right] = \frac{Cx}{2A}.$$

Hierin bezeichnet a den Abstand der Mitte der Probe vom Magnetometer, L den gesuchten Polabstand, l den Polabstand des Magnetometermagnets, der hier hinreichend genau gleich $5/6$ der Länge gesetzt werden kann, A den Abstand der Skala vom Spiegel, C die Magnetometerkonstante und $\psi(a/h)$ ein Korrektionsglied, welches der Wirkung der Proben auf den

oberen Magnet des Magnetometers Rechnung trägt, der im vertikalen Abstand h vom unteren Magnet an demselben Gehänge angebracht ist. Beobachtet man nun aus zwei verschiedenen Entfernungen a_1 und a_2 , welche den Ausschlägen x_1 und x_2 entsprechen, dividiert die entsprechenden Gleichungen und löst sie nach L auf, so erhält man für den gesuchten Polabstand den Wert

$$L = \sqrt{-\frac{a}{2} \pm \sqrt{\beta + \frac{a^2}{4}}},$$

hierin ist

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^2} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^2} \right)}{\frac{3}{16} \left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^4} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^4} \right)}$$

und

$$\beta = \frac{x_1 a_1^3 \left[1 - \frac{3}{4} \frac{l^2}{a_2^2} + \psi \left(\frac{a_2}{h} \right) \right] - x_2 a_2^3 \left[1 - \frac{3}{4} \frac{l^2}{a_1^2} + \psi \left(\frac{a_1}{h} \right) \right]}{\frac{3}{16} \left(\frac{x_2 a_2^3}{a_1^4} - \frac{x_1 a_1^3}{a_2^4} \right)}.$$

Man wird allerdings bei dieser Bestimmung des Polabstandes keine hohe Genauigkeit erwarten dürfen, denn in der obigen Hauptformel kommt L nur in Korrektionsgliedern vor, die etwa 10 Proz. des in der Klammer stehenden Wertes kaum übersteigen werden, da die Annahme von Polen überhaupt nur dann zulässig ist, wenn der Probekörper sich in nicht zu geringem Abstand vom Magnetometer befindet, die Größe L/a also klein ist. Eine weitere Quelle der Unsicherheit besteht darin, daß sich infolge der Erwärmung und der dadurch bedingten Ausdehnung des Probekörpers und seiner Unterlagen der Abstand a zwischen Probekörper und Magnetometer etwas ändert. Diese an sich nur kleine Verschiebung, die sich aber bei der Rechnung doch schon deutlich bemerkbar macht, kann natürlich nur angenähert berücksichtigt werden. Schließlich ließ sich auch der Abstand a im kalten Zustand nicht mit der sonst bei magnetometrischen Messungen üblichen Genauigkeit ermitteln, da der Erwärmungskasten, in welchem sich der Probekörper befand, die Messungen außerordentlich erschwerte.

Es ergab sich für das Ellipsoid von 22 cm Länge für den Polabstand:

im kalten Zustand $0,75_7$ der genannten Länge,
 „ warmen „ $0,75_4$ „ „ „

Die beiden Werte stimmen also innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit recht befriedigend überein und bestätigen das oben bereits erwähnte Ergebnis theoretischer Überlegung. Weniger befriedigend ist die Übereinstimmung des gefundenen Polabstandes mit dem theoretisch geforderten Betrag $0,77_5$. Die etwa 2 Proz. betragende Abweichung, die allerdings für die vorliegende Frage keine Rolle spielt, ist wohl in der Hauptsache auf die Unsicherheit in der Messung des Abstandes a zurückzuführen, zum Teil vielleicht auch auf die unvermeidlichen Abweichungen des verwendeten Probekörpers von der idealen Ellipsoidgestalt.

Bei den Stäben wurden als Probekörper verwendet: ein ca. 16 cm langer und 0,6 cm dicker Stab C 51 aus nahezu reinem C-Stahl mit 0,5 Proz. C und einem verhältnismäßig hohen Temperaturkoeffizienten $4,2 \times 10^{-4}$, sowie der längere Abschnitt des schon oben erwähnten in mehrere Teile zerlegten Chrom-Kohlenstoff-Stabes Nr. 11 von 14,6 cm Länge. Es ergaben sich folgende Werte:

	kalt	warm
C 51 D	$0,84_6$	$0,86_0$
Nr. 11	$0,77_2$	$0,81_9$

Im Gegensatz zum Ellipsoid tritt hier tatsächlich eine Änderung des Polabstandes von 2 Proz. bzw. 6 Proz. durch die Erwärmung ein, die wohl sicher oberhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler liegt; sie kann aber zur Erklärung des Temperaturkoeffizienten und seiner Abhängigkeit vom Dimensionsverhältnis schon aus dem Grund nicht herangezogen werden, weil sie im umgekehrten Sinne verläuft. Da nämlich das magnetische Moment mit wachsender Temperatur abnimmt, so müßte, falls dies auf eine Änderung des Polabstandes zurückgeführt werden sollte, der Polabstand mit der Erwärmung abnehmen, er nimmt aber tatsächlich zu. Somit ist dieser Weg zur Erklärung der beobachteten Erscheinung ungangbar. Immer-

hin aber hat es ein gewisses Interesse, in Verbindung mit diesen Versuchen auch auf die Ergebnisse früherer noch nicht veröffentlichter Beobachtungen über die Abhängigkeit des Polabstandes von der Höhe der Magnetisierung bei zylindrischen

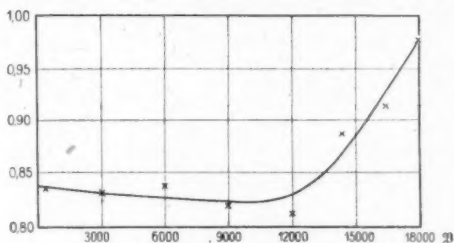


Fig. 2.

Stäben hinzuweisen. Die nach demselben Verfahren ausgeführten Versuche, zu welchen ein 33 cm langer und 0,6 cm dicker Stab V 111 aus gutem Flußstahl diente, ergaben folgende Werte, die in Fig. 2 auch graphisch wiedergegeben sind.

Tabelle 2.

B	L	B	L
300	0,83 ₅	12 000	0,81 ₂
3000	0,83 ₂	14 400	0,88 ₇
6000	0,83 ₃	16 500	0,91 ₄
9000	0,82 ₀	18 000	0,97 ₅

Sieht man von dem wohl etwas zu niedrigen Wert von $B = 12\,000$ ab, so erkennt man, daß der Polabstand mit steigender Induktion zunächst etwas abnimmt, bis ungefähr die Maximalpermeabilität erreicht ist, sodann aber ständig und sehr erheblich anwächst, so daß schon bei $B = 18\,000$ in der Nähe der Sättigung die Pole fast mit den Enden des Stabes zusammenfallen. Es zeigt sich also die Erscheinung, daß die Pole um so weiter gegen das Ende hinrücken, die Magnetisierung also um so gleichmäßiger wird, je geringer die Permeabilität ist¹⁾, denn tatsächlich nimmt ja die Permeabilität mit

1) Zu dem gleichen Ergebnis gelangte u. a. L. Holborn in seiner Untersuchung über die Verteilung des induzierten Magnetismus in Zylindern. (Sitzungsber. d. Königl. Preuß. Akad. d. Wissensch.

wachsender Induktion sehr erheblich ab und beträgt in diesem Falle bei $B = 18\,000$ nur noch etwa 100, also etwa den hundertsten Teil der Maximalpermeabilität. In ihrer äußersten Konsequenz wird diese Erscheinung bestätigt durch einen Körper von der Permeabilität 1, denn tatsächlich würde ein zylindrischer Stab aus Luft die gleichmäßige Verteilung der Induktionslinien zeigen, welche in der Magnetisierungsspule überhaupt herrscht, die Pole würden also vollkommen an den Enden liegen. Aber auch mit der oben gefundenen Erscheinung der Vergrößerung des Polabstandes durch die Erwärmung stehen diese Beobachtungen im Einklang. Wenn man auch bei der Remanenz, als einem Punkt der Hystereseschleife, von einer Permeabilität des Materials im definitionsmäßigen Sinne nicht sprechen kann, so werden wir doch auf Grund einer noch folgenden Beobachtung am geschlossenen Ringe annehmen müssen, daß der magnetische Widerstand des Materials mit steigender Temperatur wächst, daß also die Permeabilität abnimmt. Es entspricht somit auch bei den beobachteten Stabmagneten der geringeren Permeabilität im warmen Zustand der größere Polabstand und umgekehrt.

Durch die bisherigen Versuche hat sich ergeben, daß die naheliegende Annahme, als könnte die Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten vom Dimensionsverhältnis auf die ungleichmäßige Verteilung des Magnetismus im Stab zurückzuführen sein, nicht zutreffend ist. Um nun über die bei der Erwärmung auftretenden Änderungen eine einwandfreie Übersicht zu erhalten, wurde ein Ring von etwa 7,8 cm äußerem und 6,5 cm innerem Durchmesser, 1,33 qcm Querschnitt aus demselben Chrom-Kohlenstoff-Stahl wie die früher verwendeten Stäbe und Ellipsoide bei ca. 900° gehärtet, längere Zeit auf 100° erwärmt, mit primärer und sekundärer Wicklung versehen und ballistisch untersucht, und zwar zunächst in kaltem Zustand, dann bei etwa 100° im Ölbad und schließlich wieder

1898. p. 159.) Doch handelt es sich dort nicht um die als Fernwirkungszentren, sondern um die als Schwerpunkt des freien Magnetismus definierten Pole, die einen ganz anderen Abstand haben und sich durch ein ballistisches Verfahren verhältnismäßig einfach und genau feststellen lassen (vgl. auch C. Benedicks, Untersuchungen über den Polabstand magnetischer Zylinder, K. Svenska Vet Akad. Handlingar 27. Nr. 5. 1902).

im kalten Zustand. Die in Betracht kommenden Teile der gefundenen Hystereseschleifen sind in Fig. 3 wiedergegeben; es zeigt sich, was zu erwarten war, daß die Schleife im warmen Zustand merklich unter der im kalten Zustand liegt. Die beiden Kurven im kalten Zustand vor und nach der Erwärmung zeigen nur geringe Unterschiede, die letztere liegt nur wenig tiefer als die erstere. Wir können nun aus den Kurven im kalten und warmen Zustand direkt die Remanenz berechnen,

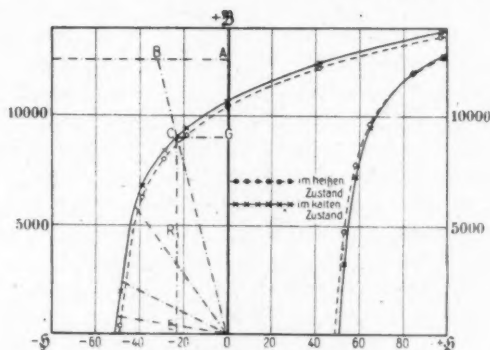


Fig. 3.

welche die aus demselben Material hergestellten Ellipsoide von bestimmtem Dimensionsverhältnis im kalten und warmen Zustand haben würden, und daraus den Wert für den Temperaturkoeffizienten ableiten.

Bekanntlich ist die Beziehung zwischen der wahren Feldstärke \mathfrak{H} und der scheinbaren Feldstärke \mathfrak{H}' in einem Ellipsoid gegeben durch $\mathfrak{H} = \mathfrak{H}' - NJ$; hierin bezeichnet

$$J = \frac{\mathfrak{B} - \mathfrak{H}}{4\pi}$$

die Intensität der Magnetisierung, N den Entmagnetisierungsfaktor, der für ein Ellipsoid unabhängig von der Höhe der Magnetisierung ist und sich aus dem Dimensionsverhältnis berechnen läßt. Handelt es sich, wie hier, um den remanenten Magnetismus, so ist $\mathfrak{H}' = 0$ und die obige Beziehung reduziert sich auf

$$\mathfrak{H} = -NJ = -\frac{N\mathfrak{B}}{4\pi - N}$$

Tragen wir diese Größe für irgendeinen Wert \mathfrak{B} , beispielsweise für $\mathfrak{B} = 12\,560$ von A (Fig. 3) aus in der Hystereseschleife von links auf, also nach der Seite der negativen Feldstärke, und verbinden den erhaltenen Punkt B mit dem Koordinatenanfangspunkt O , so gibt die Schnittstelle C mit dem absteigenden Kurvenast die scheinbare Remanenz für das in Betracht kommende Ellipsoid mit dem Entmagnetisierungsfaktor N , denn im Innern des Ellipsoids herrscht wegen der entmagnetisierenden Wirkung der Enden nicht die Feldstärke 0, sondern die Feldstärke $-NJ = CG$; dieser Feldstärke entspricht aber die scheinbare Remanenz $R_1 = CE$.

Diese Konstruktion ist nun für die vier in Betracht kommenden Ellipsoide in Fig. 3 durchgeführt worden und hat die in Tab. 1, Spalte 9 und 10 eingetragenen Werte für den kalten bzw. warmen Zustand ergeben. Die Differenzen der beiden Spalten (Spalte 11) zeigen, daß die Unterschiede der Remanenz im kalten und warmen Zustand mit abnehmendem Dimensionsverhältnis ebenfalls abnehmen. Umgekehrt jedoch steht es mit der prozentischen Änderung; diese, und somit auch der hiermit proportionale Temperaturkoeffizient α'_R (Spalte 12) nimmt mit abnehmendem Dimensionsverhältnis zu, wie es auch die Versuche an Ellipsoiden und Stäben tatsächlich ergeben haben (Spalte 8). Qualitativ stimmen also die aus den Ringbeobachtungen gezogenen Schlüsse mit den Beobachtungen an Stäben und Ellipsoiden überein; quantitativ jedoch noch nicht befriedigend, denn die mit dem Ring rechnerisch gewonnenen Werte sind um ungefähr 50 Proz. größer als die beobachteten. Dies kann zweierlei Gründe haben: Einmal ist wohl die Härtung des viel dickeren Ringes weniger gut gelungen als diejenige der dünnen Ellipsoide, so daß im ersteren noch ein gewisser Prozentsatz von Perlit vermutet werden kann, der einen höheren Temperaturkoeffizienten besitzt als reiner Martensit. Sodann aber muß berücksichtigt werden, daß die beiden Versuche mit dem Ring und den Ellipsoiden sich doch nicht vollkommen decken. Bei den Ellipsoiden beseitigte man durch fortgesetzte zyklische Erwärmungen nach Möglichkeit die irreversiblen Vorgänge; der Wert des Temperaturkoeffizienten ist also im wesentlichen nur aus den reversiblen Vorgängen abgeleitet worden. Dies war bei dem Ring nicht möglich, sonst

hätte man bei jeder einzelnen Induktion zyklische Erwärmungen in demselben Magnetisierungsvorgang einschieben müssen, der dadurch vollkommen zerrissen worden wäre. Dem aus den Ringversuchen gefundenen Wert des Temperaturkoeffizienten würden also bei den Ellipsoidmessungen diejenigen Werte entsprechen, welche man, wie beim Ring, aus der Differenz der Messung im kalten Zustand und bei der *ersten* Erwärmung erhält. Diese müssen aber, da noch irreversible Vorgänge mit im Spiele sind, erheblich höher ausfallen. Sie wurden an den Ellipsoiden von 22, 12 und 6 cm Länge experimentell ermittelt und ergaben die in Spalte 13 von Tab. 1 aufgeführten Werte, die nun tatsächlich mit den berechneten Werten (Spalte 12) auch der Größe nach befriedigend übereinstimmen, denn es ist immerhin zu berücksichtigen, daß nicht nur die experimentell festgestellten Werte mit nicht unbeträchtlichen Beobachtungsfehlern behaftet sind (vgl. oben), sondern ganz besonders die berechneten in Spalte 12, die ja aus der Differenz zweier nur wenig voneinander abweichender und nicht besonders genau aufgenommener Hystereseschleifen auf graphischem Wege abgeleitet wurden; eine vollkommene quantitative Übereinstimmung unter erheblichem Zeitaufwand zu erstreben, lag aber keine Veranlassung vor.

Dagegen erschien es interessant festzustellen, ob die bei der Temperaturerhöhung eintretende und als Temperaturkoeffizient bezeichnete Abnahme des remanenten Magnetismus im gewählten Temperaturintervall (20° : 100°) eine lineare Funktion der Temperatur ist, und ferner, ob dieselbe tatsächlich nur auf reversiblen Vorgängen beruht oder ob nicht doch auch irreversible dabei in Frage kommen. Im ersteren Falle müßten, wenn man die Remanenz oder den ihr proportionalen Magnetometerausschlag als Funktion der Temperatur graphisch aufträgt, die erhaltenen Punkte auf einer geraden Linie liegen; der zweite Fall würde dadurch charakterisiert sein, daß man mit steigender und fallender Temperatur entweder denselben Kurvenzug erhält oder beim Vorhandensein irreversibler Vorgänge, zwei verschiedene Kurvenzüge.

Zu den Versuchen wurde wieder der gehärtete und gealterte Stab C 51 mit 0,5 Proz. C gewählt, da derselbe einen verhältnismäßig hohen und daher leichter zu bestimmenden

Temperaturkoeffizienten besaß, während allerdings die Neigung zu dauernden Änderungen durch Erschütterungen und Erwärmungen etwas größer war, als bei Material mit Wolfram- oder Chrom-Zusatz. Die Beobachtungen mit dem Kohlrausch-Holbornschen Magnetometer erfolgten bei Temperaturen von etwa 20° , 50° , 75° 100° und zwar mit steigender und fallender Temperatur. Es ergab sich hierbei, in Millimetrausschlägen ausgedrückt, die Kurve *ABCDE* in Fig. 4. Wäre die Alte-

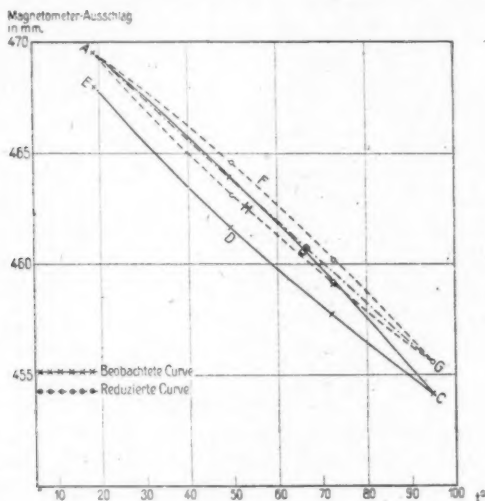


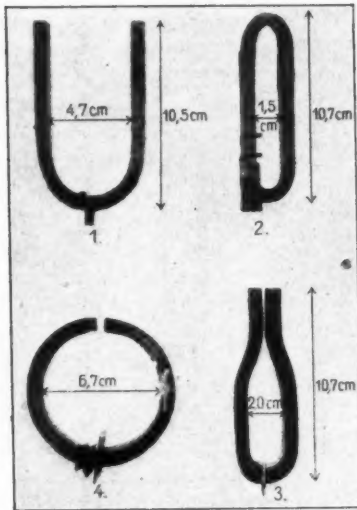
Fig. 4.

rung vollkommen gelungen gewesen; so hätte der Punkt *E* wieder genau auf den Punkt *A* fallen müssen; dies ist nicht der Fall; es hat also durch einen Erwärmungszyklus noch eine, wenn auch nur geringe dauernde Änderung von etwa 3 Proz. (1,5 mm auf 470 mm) stattgefunden, die unzweifelhaft im Verlauf der *Erwärmung* eingetreten ist, wo hingegen während der Abkühlung eine Abnahme der Remanenz sicher nicht stattgefunden hat, und zwar wird man näherungsweise annehmen dürfen, daß diese Änderung proportional der Temperaturerhöhung ist. Man wird also zu einer angenähert richtigen Kurve für die Änderung des remanenten Magnetismus mit der

Temperatur kommen, welche den Temperaturkoeffizienten charakterisiert, wenn man den Kurvenast CDE um den vollen Betrag der Größe EA nach oben verschiebt, während die beobachteten Punkte bei 50 und 75° der Kurve ABE um rund $\frac{3}{7,5} \times AE$ und $\frac{5,5}{7,5} AE$ zu erhöhen sind. Hierdurch erhält man die gestrichelte Kurve $AFGHA$, aus der zunächst hervorgeht, daß der Temperaturkoeffizient auch innerhalb des Intervalls ($20^\circ:100^\circ$) von der Größe des Temperaturintervalls nicht ganz unabhängig ist, sondern mit zunehmendem Temperaturintervall etwas steigt. Der Kurvenzug, der durch die Gerade AG in zwei symmetrische Hälften zerlegt wird, macht ganz den Eindruck einer Hystereseschleife, die man erhält, wenn man an irgendeinem Punkt der Magnetisierungskurve einen kleinen zyklischen Magnetisierungsprozeß einschleibt, und kann tatsächlich letzten Endes als eine Art von Hystereseschleife aufgefaßt werden, da sich ja durch die Erwärmung die wahre, im Innern des Stabes herrschende Feldstärke ebenfalls ändert. Wir haben es also auch hier, selbst wenn man absieht von der dauernden Änderung des remanenten Magnetismus (Verschiebung des Punktes A nach E) bei der zyklischen Erwärmung mit teilweise irreversiblen magnetischen Vorgängen zu tun, die, wie bei zyklischen Magnetisierungsprozessen, unzweifelhaft ebenfalls mit einem gewissen, wenn auch nur sehr geringen Energieverlust verbunden sind.

Die durch die obigen Versuche nunmehr geklärte Erscheinung, daß unter sonst gleichbleibenden Verhältnissen mit abnehmendem Dimensionsverhältnis der Temperaturkoeffizient wächst, läßt sich ohne weiteres sinngemäß auch auf die Hufeisenmagnete übertragen. Ein gut geschlossener Hufeisenmagnet, bei dem der Polabstand infolge des Ankers oder eines sehr engen Luftspalts von großem Querschnitt nur gering ist, kann magnetisch als analog zu einem langen Stab mit großem Dimensionsverhältnis aufgefaßt werden, während ein Hufeisenmagnet mit großer Maulweite einem Stab von kleinem Dimensionsverhältnis entsprechen würde. Bei dem ersteren würde also ein kleinerer Temperaturkoeffizient zu erwarten sein, als bei dem letzteren. Da Magnete aus *identischem* Material in den üblichen technisch verwendeten Formen nicht zur Ver-

fügung standen, wurden vier solche aus Streifen von $23 \times 1,6 \times 0,8$ cm einer Chrom-Kohlenstoff-Legierung von 1,5 Proz. C und 3 Proz. Cr nach den in Fig. 5 dargestellten Typen gebogen, bei ca. 900° gehärtet und in der gewöhnlichen Weise gealtert; die ungefähren Dimensionen sind den Abbildungen



Maulweite von 1. = 4,7 cm
 " " 2. = 0,15 "
 " " 3. = 0,25 "
 " " 4. = 0,5 "

Fig. 5.

zu entnehmen. Die verhältnismäßig bequeme Untersuchung mit dem Magnetometer hat in diesem Falle wenig Sinn, denn die Angaben des Magnetometers werden nur bedingt durch die Streulinien, die für den praktischen Gebrauch nicht in Betracht kommen; von Interesse ist vielmehr der gesamte Kraftlinienfluß des Magnets und derjenige innerhalb des Maules, den man erhält, wenn man eine mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Induktionsspule vom Indifferenzpunkt des Magnets bzw. von einem bestimmten Punkt des Schenkels im kalten und warmen Zustand abzieht. Die Mes-

sung des Temperaturkoeffizienten im Maul ist in einwandfreier Weise nicht gelungen, und zwar aus folgenden Gründen:

Die Meßeinrichtung wurde so getroffen, daß der betreffende Magnet in einem mit Öl gefüllten Kasten, dessen Inhalt elektrisch geheizt und gerührt werden konnte, mit dem einen Schenkel auf einem geeigneten Träger festgeklemt wurde, während die an einem Stiel befestigte Meßspule über dem anderen freien Schenkel bis zu einem Anschlag geschoben werden konnte, der entweder im Indifferenzpunkt oder 1 bis 2 cm vom Schenkelende angebracht war. Während nun bei

den Messungen vom Indifferenzpunkt aus die hauptsächlichste Schwierigkeit darin bestand, die Spule vom Anschlag aus glatt und rasch über die Krümmung der Schenkel hinweg und durch das enge Maul hindurchzuführen, bestand die Schwierigkeit im zweiten Fall, bei der Messung des Kraftlinienflusses im Maul, hauptsächlich darin, die Meßspule immer genau wieder an dieselbe Stelle zu bringen. Dies erwies sich praktisch als unausführbar, denn bei der außerordentlich starken Änderung des Kraftlinienflusses innerhalb des Maules genügte die geringste Verschiebung der Spule längs des sorgfältig hergestellten Anschlages oder das kleinste und fast unvermeidliche Kippen der Spule zu einer beträchtlichen Änderung des Galvanometerauschlages, welche bei der nur wenige Skalenteile betragenden Differenz der Ausschläge im kalten und warmen Zustand eine unverhältnismäßig große Unsicherheit der Messung hervorbrachte. Vermehrt wurde diese Schwierigkeit noch dadurch, daß das benutzte Öl im Laufe der Versuche nahezu undurchsichtig geworden war und nicht durch neues ersetzt werden konnte, so daß man beim Einführen und Anlegen der Spule an den Anschlag nur auf das Gefühl angewiesen war. Die durch wiederholte und ziemlich zeitraubende Messungen erzielten, in Spalte 4 von Tabelle 3 angeführten Ergebnisse können daher nur der Größenordnung nach als hinreichend einwandfrei bezeichnet werden.

Tabelle 3.

Bezeichnung des Magnets	Gesamte Kraftlinien- dichte	Temp. - Koeffizient	
		α insgesamt	α' im Maul
1	2	3	4
1	7350	$2,9_2 \times 10^{-4}$	$3,1_2 \times 10^{-4}$
	3880	2,8 ₇	3,4 ₉
2	7270	2,4 ₆	1,1 ₇
	3750	2,1 ₄	2,0 ₆
3	6700	2,4 ₆	2,2 ₄
	4070	2,1 ₄	2,9 ₆
4	6280	2,5 ₇	2,1 ₆
	3080	2,4 ₆	2,2 ₆

Die Messung des Temperaturkoeffizienten des gesamten Kraftlinienflusses durch Abziehen der Spule vom Indifferenz-

punkt aus wurde für zwei verschieden starke Magnetisierungen ausgeführt, um zu sehen, ob der Temperaturkoeffizient auch von der Größe der Kraftlinien-Dichte abhängt. Wie die in Tab. 3, Spalte 3 wiedergegebenen Ergebnisse erkennen lassen, ist dies tatsächlich bis zu einem gewissen Maße der Fall, indem durchweg der Temperaturkoeffizient bei niedriger Magnetisierung etwas geringer ist als bei hoher, doch ist der Unterschied zu gering, als daß ihm eine technische Bedeutung zukommen würde. Sowohl bei der hohen als bei der niedrigen Magnetisierung aber zeigt sich die schon oben ausgesprochene Vermutung bestätigt, daß der infolge des langen und engen Maules am besten geschlossene Magnet Nr. 3 den niedrigsten Temperaturkoeffizienten besitzt, Nr. 1 dagegen mit dem breitesten Maul und dem schlechtesten magnetischen Schluß den größten, während sich die Formen 2 und 4 in leicht erklärlicher Weise dazwischen einordnen.

Zum Schluß soll noch der Kraftlinienverlauf bei einem Magnet vom Typus 1 (Fig. 5) ohne und mit Ankerschluß kurz überblickt werden. Man gewinnt am einfachsten ein Bild davon, wenn man eine mit dem ballistischen Galvanometer verbundene Induktionsspule von verschiedenen Punkten der Schenkel, vom Indifferenzpunkt angefangen, abzieht. Der entsprechende Galvanometeraussschlag ist dann proportional dem in dem betreffenden Punkt herrschenden Kraftlinienfluß, der natürlich im Indifferenzpunkt den höchsten Wert erreicht, während die Differenz zwischen den Ausschlägen im Indifferenzpunkt und einem anderen Punkt der zwischen diesen Punkten vorhandenen Streuung entspricht, die beim vorliegenden Typus wegen des großen Luftwiderstandes gegen das Schenkelende außerordentlich stark zunimmt, so daß der Kraftlinienfluß 0,5 cm vom Schenkelende nur noch etwa 18 Proz. des gesamten Kraftlinienflusses beträgt (vgl. Tab. 4, Spalte 2 und Fig. 6, Kurve 1).

Da sich dies Meßverfahren nicht ohne weiteres auf den durch den Anker geschlossenen Magnet anwenden läßt, kann man sich dadurch helfen, daß man die Spule zunächst bei ungeschlossenem Magnet an den betreffenden Punkt des Schenkels bringt und nun den Galvanometeraussschlag beobachtet, der durch das Schließen der Schenkel mit dem Anker eintritt (Tab. 4, Spalte 3). Die Summe des so erhaltenen und des

früher bei ungeschlossenem Magnet beobachteten Ausschlages entspricht dann dem Kraftlinienfluß beim geschlossenen Magnet, der in Spalte 4 von Tabelle 4 und durch Kurve 2 von Fig. 6 wiedergegeben ist. Wie ersichtlich, ist die Verteilung des Magnetismus durch das Anlegen des Ankers sehr viel gleich-

Tabelle 4.

Abstand der Spulen- mitte vom Ende des Schenkels in cm	Ausschlag des Galvanometers in mm durch		
	ohne Anker	Anker- schluß	mit Anker
1	2	3	4
11,3	190,1	13,6	203,7
9	167,7	17,8	185,5
7	145,8	24,2	170,0
5	119,7	34,9	154,6
3	86,5	53,0	139,5
1	47,3	82,6	129,9
0,5	34,1	92,4	126,5

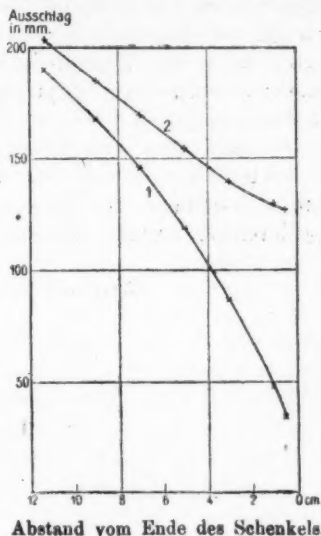


Fig. 6.

mäßiger geworden, die Streuung bis zu dem 0,5 cm vom Ende abstehenden Punkt beträgt nicht mehr 82 Proz., sondern nur noch etwa 38 Proz., aber auch der gesamte, im Indifferenzpunkt gemessene Kraftlinienfluß ist um etwa 7 Proz. gewachsen. Dies wird leicht verständlich, wenn man auch für den permanenten Magnet die Gültigkeit des sogenannten Ohmschen Gesetzes $\psi = K/R$ annimmt, worin ψ den Kraftlinienfluß, K die magnetomotorische Kraft bedeutet, welche hier der Koerzitivkraft entsprechen würde, und R den gesamten Widerstand des in Betracht kommenden Kreises, also den Widerstand der Magnetschenkel und des Luftspaltes. Da dieser gesamte Widerstand durch das Anlegen des Ankers abnimmt, so muß naturgemäß der gesamte Kraftlinienfluß wachsen.

Übersicht.

Die von Cancani und von Ashworth gefundene Abhängigkeit des Temperaturkoeffizienten stabförmiger permanenter Magnete vom Dimensionsverhältnis wird nachgeprüft und aus den an einem gehärteten Stahlring im kalten und warmen Zustand ausgeführten Beobachtungen abgeleitet, während sich die naheliegende Vermutung, daß die Ursache in einer Verschiebung der Magnetpole zu suchen sei, nicht als zutreffend erweist. Eine entsprechende Erscheinung zeigen auch die Hufeisenmagnete, bei welchen der Temperaturkoeffizient vom besseren oder schlechteren Schluß der Schenkel abhängt. — Schließlich wird noch die Kraftlinienverteilung bei einem einfach gestalteten Hufeisenmagnet in ungeschlossenem und geschlossenem Zustand experimentell festgestellt.

(Eingegangen 2. April 1919.)

on
.
t
d
r
.
h
t
t.
a
d